



Mariana Barata Gomes Pedro

Licenciada em Engenharia do Ambiente
(Instituto Superior de Agronomia-Universidade de Lisboa)

**Bioremediação de lixiviado de aterro com
as microalgas *Chlorella protothecoides* e
*Chlorella vulgaris***

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Energias Renováveis

Orientador: Maria Margarida Boavida Pontes Gonçalves,
Professora Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade Nova de Lisboa
Co-orientador: Pedro Miguel Ribeiro Pereira



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2019

Mariana Barata Gomes Pedro

Licenciada em Engenharia do Ambiente

(Instituto Superior de Agronomia-Universidade de Lisboa)

**Bioremediação de lixiviado de aterro com
as microalgas *Chlorella protothecoides* e
*Chlorella vulgaris***

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Energias Renováveis

Orientador: Maria Margarida Boavida Pontes Gonçalves,
Professora Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade Nova de Lisboa
Co-orientador: Pedro Miguel Ribeiro Pereira

Copyright

“Bioremediação de lixiviado de aterro com as microalgas

***Chlorella vulgaris e Chlorella protothecoides*”**

Copyright © Mariana Barata Gomes Pedro, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer aos meus colegas que me acompanham desde o Instituto Superior de Agronomia e que tal como eu, ingressaram neste mestrado tornando o percurso académico mais leve e alegre.

Agradecer também à turma espetacular de MEER que se formou no ano letivo 2017/2018, pela união e boa disposição sempre presente.

Um especial agradecimento à Catarina Vidoeira, à Carina Graça, à Viviana Nobre e Maria Alonso que por além de serem minhas colegas, tornaram-se grandes amigas ao longo destes 6 anos juntas. Obrigada também por me terem apoiado ao longo desta jornada e me terem dado sempre uma palavra reconfortante e de motivação quando os dias pareciam mais desafiantes.

Aos meus amigos de vida António Cerqueira e Beatriz Pereira por estarem comigo desde a infância, obrigada pelas viagens, pelos cafés, pelos passeios, pelas palhaçadas, pelas idas à praia e por todos os momentos que vivemos enquanto escuteiros. Apesar de não estarem perto de mim fisicamente, estão perto de mim no coração e à distância de um telefonema ou de uma mensagem.

Queria agradecer à minha família, em especial à minha irmã, Rita, por me ouvir e me dar sempre bons conselhos.

À Catarina Nobre, por me ter ajudado imenso nesta reta final, pela paciência, boa disposição, sabedoria que partilhou comigo e por ter estado sempre disponível para me ajudar em qualquer dúvida que tinha.

À Catarina Viegas por ter partilhado os seus conhecimentos comigo.

Aos colegas de laboratório, Iara, Lilianne, Ricardo obrigada pela companhia e pelas cantorias que passavam no rádio, que tornavam os nossos dias mais alegres e assim terem tornado o laboratório 365, o mais divertido de todos.

À minha orientadora, Professora Doutora Margarida Gonçalves, agradecer a confiança e disponibilidade para me ajudar na realização desta Dissertação e por todo o conhecimento que me passou.

Ao meu co-orientador, professor Pedro Pereira agradecer o apoio e disponibilidade ao longo da execução desta dissertação.

Ao Professor Doutor Mário Ventim, coordenador de mestrado de MEER, pela presença e apoio ao longo do mestrado.

À minha família e amigos

Resumo

A presente tese abordou o tratamento de lixiviado de aterro por combinação de um pré-tratamento físico-químico e biorremediação com microalgas. O primeiro ensaio consistiu no pré-tratamento com cinzas (160g/L) do lixiviado de aterro em sistema descontínuo (E1). O segundo ensaio consistiu no pré-tratamento através de uma diluição de 1/10 do lixiviado de aterro em sistema descontínuo (E2). O terceiro ensaio consistiu também no pré-tratamento através de uma diluição 1/10, mas desta vez em sistema semi-contínuo com volumes de transferência de lixiviado de aterro de 40, 80 e 60 mL por ordem cronológica (E3). O quarto ensaio, consistiu no pré-tratamento de lixiviado de aterro através de uma eletrocoagulação com adição de cinzas em sistema semi-contínuo com adições fixas de 40 mL (E4).

Posteriormente, os diferentes tipos de lixiviados de aterro pré-tratados foram submetidos à biorremediação com as microalgas *C.vulgaris* e *C.protothecoides* e foi monitorizado o N total, CQO, absorvância o pH ao longo dos ensaios fazendo-se assim uma comparação de comportamento entre as duas microalgas.

As taxas de remoção verificadas de N total e CQO para *C. protothecoides* em E1 foram 52% e 38% respectivamente. As taxas de remoção verificadas de N total e CQO para *C. vulgaris* em E1 foram 48% e 19% respectivamente.

No ensaio E2 verificaram-se taxas de remoção de N total e CQO para *C.protothecoides* de 78 e de 55% respectivamente. As taxas de remoção de N total e CQO para *C.vulgaris* de 98% e de 55% respectivamente.

No ensaio E3 obtiveram-se para *C.protothecoides* em sistema semi-contínuo taxas de remoção de N total e de CQO de respectivamente: 98% e 87% com transferências 40 mL; 96% e 77% com transferências de 60 mL; 96% e 86% para transferências de 80 mL. No mesmo ensaio obtiveram-se para *C. vulgaris* taxas de remoção de N total e CQO de respectivamente: 98% e 89% com transferências 40 mL; 97% e 78% com transferências de 60 mL ;97% e 82% com transferências de 80 mL.

Para o ensaio E4 apenas se utilizou um tipo de microalga, *Chlorella vulgaris* onde se verificou para N total, uma taxa de remoção de 100% e para a CQO uma taxa de 94%.

Avaliou-se a carbonização da biomassa algal e sua mistura com biomassa lenhocelulósica como uma estratégia de estabilização deste produto do processo de remediação.

O teor de azoto e a temperatura foram fatores limitantes do crescimento da cultura e consequentemente da eficiência de remediação. A biorremediação com microalgas em sistema descontínuo associada a pré-tratamentos físico-químicos permite o tratamento destes efluentes complexos e a produção de uma biomassa algal que poderá ainda ser valorizada.

Palavras-chave: Lixiviado de aterro, pré-tratamento, biorremediação, eletrocoagulação, *C.vulgaris*, *C. protothecoides*.

Abstract

The present thesis addressed the treatment of landfill leachate by combining a physicochemical pre-treatment and bioremediation with microalgae. The first trial consisted of pre-treatment of the landfill leachate with ash (160g / L) in a discontinuous system (E1). The second test consisted of pre-treatment of the landfill leachate by a 1/10 dilution in a discontinuous system (E2). The third trial also consisted of pre-treatment by a 1/10 dilution, but this time in a semi-continuous system with regular transfer of crude landfill leachate (40, 80 or 60 mL) to the first reactor (E3). The fourth trial consisted of the pre-treatment of landfill leachate by electrocoagulation with ash addition in a semi-continuous system with regular transfer of 40 mL of crude leachate to the first reactor (E4).

Subsequently, the different types of pre-treated landfill leachate were submitted to bioremediation with *C.vulgaris* and *C.protothecoides* microalgae and the total N, COD, pH absorbance were monitored over time.

Total N and COD removal rates for *C. protothecoides* in E1 were 52% and 38% respectively. Total N and COD removal rates for *C. vulgaris* in E1 were 48% and 19% respectively.

In assay E2 total N and COD removal rates for *C.protothecoides* were 78 and 55% respectively while for *C.vulgaris* were 98% and 55% respectively.

In trial E3, performed in semi-continuous mode, *C.protothecoides* obtained total N and COD removal rates of 98% and 87% with 40 mL transfers, 96% and 77% with 60 mL transfers and 96% and 86% for 80 mL transfers. In the same trial, total N and COD removal rates for *C. vulgaris* were respectively 98% and 89% with 40 mL transfers, 97% and 78% with 60 mL transfers and 97% and 82% with 80 mL transfers. For the E4 test only one type of microalgae, *Chlorella vulgaris*, was used where a total N removal rate of 100% and a COD rate of 94% were found.

The carbonization of the algal biomass and its mixture with lignocellulosic biomass was evaluated as a strategy for stabilization of this product from the remediation process.

Nitrogen content and temperature were limiting factors for microalgae growth and consequently for the bioremediation efficiency.

Microalgae bioremediation in a discontinuous system associated with physicochemical pre-treatments allows the treatment of these complex effluents and the production of an algal biomass that can still be valued.

Keywords: Landfill leachate, pretreatment, bioremediation, electrocoagulation, *C.vulgaris*, *C. protothecoides*.

Índice

Copyright.....	iv
Agradecimentos	vi
Resumo.....	x
Abstract:.....	xii
Índice	xiv
Índice de tabelas	xvi
Índice de figuras.....	xviii
Lista de abreviaturas	xx
Lista de unidades	xx
Capítulo 1 - Introdução	1
1.1 Perspetiva energética mundial	1
1.2. Consumo energético em Portugal em 2018	1
1.3. Política energética na União Europeia	2
1.4. Biomassa e Biocombustíveis	3
1.5. Microalgas	5
1.5.1. Sistemas de cultivo de microalgas.....	12
1.5.2. Biorremediação com microalgas.....	16
1.5. Lixiviado de aterro.....	19
1.5.1. Tratamento de lixiviado de aterro	23
1.5.2 Desafios no tratamento de lixiviado de aterro	25
Capítulo 2 – Materiais e métodos	35
2.1. Matérias-primas	35
2.1.1. Lixiviado de aterro	35
2.1.2. Microalgas	35
2.1.3. Cinzas de biomassa	35
2.2. Caracterização do lixiviado de aterro	37
2.2.1. Determinação da densidade ótica a 540nm (DO540nm)	37
2.2.2. Determinação do pH.....	37
2.2.3 Determinação de teor de sólidos	37
2.2.4. Determinação da carência química de oxigénio	39
2.2.5. Determinação da carência bioquímica de oxigénio em 5 dias.....	40
2.2.6. Determinação do teor de azoto Kjeldahl	41
2.3. Pré-tratamento físico-químico do lixiviado de aterro.....	42
2.3.1. Preparação dos ensaios para as diferentes condições de pré-tratamento.....	42
2.3.2 Caracterização do lixiviado de aterro após pré-tratamentos	43

2.4. Bioremediação do lixiviado pré-tratado com as microalgas <i>Chlorella protothecoides</i> e <i>Chlorella vulgaris</i>	43
2.4.1. Monitorização e produção da biomassa alga.....	45
2.4.2. Caracterização do lixiviado de aterro pré-tratado após biorremediação.....	46
Capítulo 3 - Resultados e discussão	47
3.1 – Pré-tratamentos do lixiviado.....	47
3.1.1 – Otimização de parâmetros do tratamento 3: eletrocoagulação com adição de cinzas de biomassa.....	47
3.1.1.2. Variação de temperatura	50
3.2 – Caracterização do lixiviado bruto e tratado	51
3.3 – Ensaio de biorremediação com microalgas	56
3.3.1 - Ensaio 1 - Biorremediação de lixiviado pré-tratado com cinzas (Tratamento 1)..	56
3.3.2 - Ensaio 2 - Bioremediação em regime descontínuo de lixiviado de aterro diluído com água (Tratamento 2).....	63
3.3.3. Ensaio 3 - Lixiviado diluído 1:10, bioremediação em regime semicontínuo	69
3.3.4. Ensaio 4 – Lixiviado pré-tratado com cinzas + eletrocoagulação, biorremediação em regime semi-contínuo	76
Capítulo 4 - Conclusões	85

Índice de tabelas

Tabela 1.1 - Vantagens e desvantagens dos biocombustíveis provenientes de microalgas adaptado de Zullaikah et al., 2019).....	8
Tabela 1.2 - Comparação das diferentes condições de cultivo de microalgas(Chen et al., 2011)	9
Tabela 1.3 - Tipo de cultivo de microalgas e respectivas vantagens e inconvenientes (adaptado de Brennan e Owende, 2010).....	16
Tabela 1.4 - Características do lixiviado em função da idade do aterro (Peng, 2017).....	20
Tabela 1.5 - dos tratamentos mais comuns aplicados ao lixiviado de aterro (adaptado de S. Renou et al. 2008; Abbas et al. 2009).	24
Tabela 1.6 – Agentes de precipitação mais utilizados	26
Tabela 1.7 - Características químicas de cinzas de biomassa utilizadas por diferentes autores (De Arruda et al., 2016).	28
Tabela 2.1 Caracterização de cinzas inferiores	36
Tabela 2.2 - Valores utilizados para a determinação de CBO5 na metodologia utilizada neste trabalho	40
Tabela 2.3 - Diferentes ensaios realizados.....	45
Tabela 3.1 – Características do efluente após ensaios de electrocoagulação com eléctrodos de ferro, na presença de aditivos minerais, durante 5 min, com eléctrodos de ferro de 16 cm de comprimento e 1,5 mm de espessura.....	48
Tabela 3.2 Na tabela 3.2 está representada a temperatura inicial, temperatura final e diferença de temperatura com cada eléctrodo utilizado	50
Tabela 3.3 A composição e propriedades do lixiviado bruto e dos lixiviados tratados.	51
Tabela 3.4 Produção e taxa de remoção de N, CQO e absorvância	63
Tabela 3.5 Produção e taxa de remoção de CQO dos reatores 1 a 3 e de 4 a 6.....	69
Tabela 3.6 Produção em g/L nos respectivos reatores no 84º, 103º e 122º dias	73
Tabela 3.7 – Taxas de remoção de N e CQO.....	75

Índice de figuras

Figura 2.1 – Representação esquemática do sistema de eletrocoagulação utilizado neste trabalho.	43
Figura 2.2 - Esquema representativo da disposição dos reatores, b) Representação fotográfica dos reatores.	44
Figura 3.1 Variação da corrente (A) com o tempo em (min) para o tratamento de eletrocoagulação.....	49
Figura 3.2 – Aparência do lixiviado bruto e lixiviado tratado por eletrocoagulação na presença de cinzas.	50
Figura 3.3 - pH inicial do lixiviado bruto, lixiviado tratado1, lixiviado tratado 2, lixiviado tratado 3.....	52
Figura 3.4 Absorvância a 540 nm de lixiviado bruto, Lixiviado tratado 1, Lixiviado tratado 2, Lixiviado tratado 3	53
Figura 3.5 CQO inicial de Lixiviado bruto, lixiviado tratado 1, lixiviado tratado 2, lixiviado tratado 3.....	53
Figura 3.6 Quantidade de P no lixiviado bruto, lixiviado tratado 1, lixiviado tratado 2 e lixiviado tratado 3.....	54
Figura 3.7 - Quantidade de N no lixiviado bruto, lixiviado tratado 1, lixiviado tratado 2 e lixiviado tratado 3.....	55
Figura 3.8 - Diagrama do Ensaio 1	56
Figura 3.9 - Variação da densidade ótica do meio avaliada a 540 nm, correspondente o crescimento da microalga <i>C. protothecoides</i> em lixiviado tratado com cinzas (Tratamento 1), durante o Ensaio 1 realizado em triplicado.....	57
Figura 3.10 Variação da densidade ótica do meio avaliada a 540 nm, correspondente o crescimento da microalga <i>C. vulgaris</i> em lixiviado tratado com cinzas (Tratamento 1), durante o Ensaio 1 realizado em triplicado.....	59
Figura 3.11: azoto total (N)Carência química de oxigénio (CQO) do efluente tratado com cinzas (tratamento 1) e biorremediado nas condições do Ensaio 1	60
Figura 3.12 - a) comparação do valor inicial de N de lixiviado de aterro com os valores de pós-tratamento com <i>Chlorella protothecoides</i> e <i>Chlorella vulgaris</i> . b) comparação do valor inicial de CQO com os valores de CQO, pós-tratamento com <i>chlorella protothecoides</i> e <i>chlorella vulgaris</i> . c) comparação do valor inicial de absorvância com os valores pós-tratamento com <i>chlorella protothecoides</i> e <i>chlorella vulgaris</i> . No ensaio 1	62
Figura 3.13 - Diagrama do ensaio 2	64

Figura 3.14 - Variação de densidade ótica do meio avaliada a 540nm, correspondente ao crescimento da microalga <i>C.Protothecoides</i> em lixiviado diluído 1/10 tratamento 2, durante o Ensaio 2 realizado em triplicado	65
Figura 3.15 - Variação da densidade ótica do meio avaliada a 540 nm, correspondente ao crescimento da microalga <i>C.vulgaris</i> em lixiviado diluído em 1/10 (tratamento 2) , durante o ensaio 2 realizado em triplicado	66
Figura 3.16 a) Evolução das concentrações de N ao longo do ensaio 2 com <i>chlorella protothecoides</i> e <i>chlorella vulgaris</i> ; b) Evolução das concentrações de CQO ao longo do ensaio 2 com <i>chlorella protothecoides</i> e <i>chlorella vulgaris</i> ;	67
Figura 3.17 - a) comparação do valor inicial de N de lixiviado de aterro com os valores de pós-tratamento com <i>Chlorella protothecoides</i> e <i>Chlorella vulgaris</i> . b) comparação do valor inicial de CQO com os valores de CQO, pós-tratamento com <i>chlorella protothecoides</i> e <i>chlorella vulgaris</i> . c) comparação do valor inicial de absorvância com os valores pós-tratamento com <i>chlorella protothecoides</i> e <i>chlorella vulgaris</i> no ensaio 2	68
Figura 3.18 - Diagrama do ensaio 3	69
Figura 3.19 - Variação da densidade ótica do meio avaliada a 540nm, correspondente ao crescimento da microalga <i>C.protothecoides</i> em lixiviado diluído 1/10 tratamento 2 durante o ensaio 3, realizando transferências de 40 ml até ao 82º dia, 80 ml até ao 103º dia e 60 ml até ao 122º dia	71
Figura 3.20 - Variação da densidade ótica do meio avaliada a 540 nm, correspondente ao crescimento da microalga <i>C.Vulgaris</i> em lixiviado diluído 1/10 tratamento 2, durante o ensaio 3, realizando transferências 40 ml até 82ºdia, 80 ml até ao 103º dia e 60ml até ao 122ºdia	72
Figura 3.21 - Evolução das concentrações de N total ao longo do ensaio 3 após tratamento com <i>Chlorellas protothecoides</i> e com <i>Chlorella vulgaris</i> b) Evolução das concentrações de CQO ao longo do ensaio 3 com as <i>chlorellas protothecoides</i> e com <i>chlorella vulgaris</i>	74
Figura 3.22 - Variação da densidade ótica do meio avaliada a 540 nm, correspondente ao crescimento da microalga <i>C.vulgaris</i> em lixiviado pré-tratado com eletrocoagulação	77
Figura 3.23 - Evolução do CQO ao longo do ensaio 4.....	77
Figura 3.24 Variação de pH dos reatores 1, 2 e 3 do ensaio 4	78
Figura 3.25.....	79
Figura 3.26.....	79
Figura 3.27	80

Lista de abreviaturas

bs-base seca

CQO-Carência química de oxigénio

CBO5-carencia bioquímica de oxigénio

ETAR-estação de tratamento de águas residuais

GEE-gases com efeito de estufa

IEA-*International Energy Agency*

U E- União Europeia

GW-Gigawatt

VLE-Valores Limite de Emissão

BTU- Unidade térmica britânica

Lista de unidades

% (v/v) – percentagem volúmica

d- dia

g- grama

g.L⁻¹-grama por litro

tep- tonelada equivalente de petróleo

°C- grau Celsius

h-hora

kg-quilograma

L-litro

mL-mililitro

μmol – micromole

μm – micrómetro

mg. L⁻¹ – miligrama por litro

m² – metro quadrado

m³ – metro cúbico

MJ.kg⁻¹ – megajoule por quilograma

min. - minuto

m/m – razão mássica

Mtoe- Milhões de toneladas de óleo equivalente

s – segundo

t – tonelada

Capítulo 1 - Introdução

Objetivo da dissertação

A presente dissertação tem como objetivo o estudo da biorremediação de microalgas em lixiviados de aterro bem como estudos de pré-tratamentos sustentáveis em lixiviado de aterro

1.1 Perspetiva energética mundial

Com o aumento do crescimento populacional mundial, a procura de soluções energéticas eficazes e sustentáveis tem vindo a aumentar. Além do crescimento populacional, tem-se verificado uma tendência mundial do aumento do consumo *per capita* por parte dos países desenvolvidos e um aumento de desenvolvimento tecnológico. Estes fatores conduzem a uma problemática que é a capacidade mundial de dar resposta a estas necessidades energéticas.

Segundo Fong e colaboradores, prevê-se que haja um aumento do consumo mundial de energia em 2,1 % anualmente, onde a tendência é a de que os países em desenvolvimento contribuam maioritariamente para este aumento, e onde a inclinação dos países desenvolvidos é manter o consumo ao longo dos anos. Estima-se que em 2030, o consumo mundial atinja os 722 quadrilhões de BTU. Quanto ao crescimento populacional, estima-se que em 2030, 60 % viverá em zonas urbanas e os outros 40 % pertencerão a zonas rurais e se chegue ao valor demográfico mundial de 8,3 mil milhões de pessoas (Fong et al., 2007) .

Observando os factos acima referidos, surge a procura urgente por parte dos países, de responder às necessidades energéticas mundiais. É desse modo que a procura de energias alternativas aos combustíveis fósseis e outros tipos de energia mais convencionais se mostra cada vez mais relevante nos nossos dias.

Atualmente, o uso de energias renováveis tem vindo a aumentar, uma vez que poderá contribuir positivamente em diversas áreas, tanto económica como ambiental. De acordo com a EDP (energias de Portugal), a utilização de energias renováveis é um caminho imediato para descarbonizar o mix energético global, potencializar o crescimento económico, bem como a segurança energética. São energias exequíveis e economicamente viáveis e por fim os custos associados às ações para combater alterações climáticas poderão ser inferiores aos custos associados à inércia (EDP,2017).

1.2. Consumo energético em Portugal em 2018

A produção de energia elétrica por fonte renovável em 2018, teve as seguintes distribuições percentuais: energia hídrica com 44,2 %, energia eólica com 41,2 %, a biomassa com 10,5 %, energia fotovoltaica 3,3 % e geotérmica 0,7 %. De acordo com a APA (Agência Portuguesa do Ambiente), verificou-se um crescimento, relativamente a 2017 de 9,8 % ou seja 45,5 % em 2017 para 53,3 % em

2018. Esta diferença deve-se ao aumento da componente hídrica, que passou de um peso de 14,3 % em 2017 para 24,4 % em 2018, na produção total de eletricidade.

Cerca de 86 % da produção de energia elétrica deu-se entre as regiões Norte e Centro do País, onde se situam grande parte dos aerogeradores e a maior parte da produção hídrica.

Em relação à potência instalada para a produção de energia elétrica a partir de FER (Fontes de Energia Renovável), no final de 2018 foram atingidos 14065 MW em Portugal, o que traduz um aumento de 2,2 % face a 2017.

Segundo a APA, na figura seguinte é apresentado a produção anual de energia elétrica em Portugal com base em FER (APA, 2018).

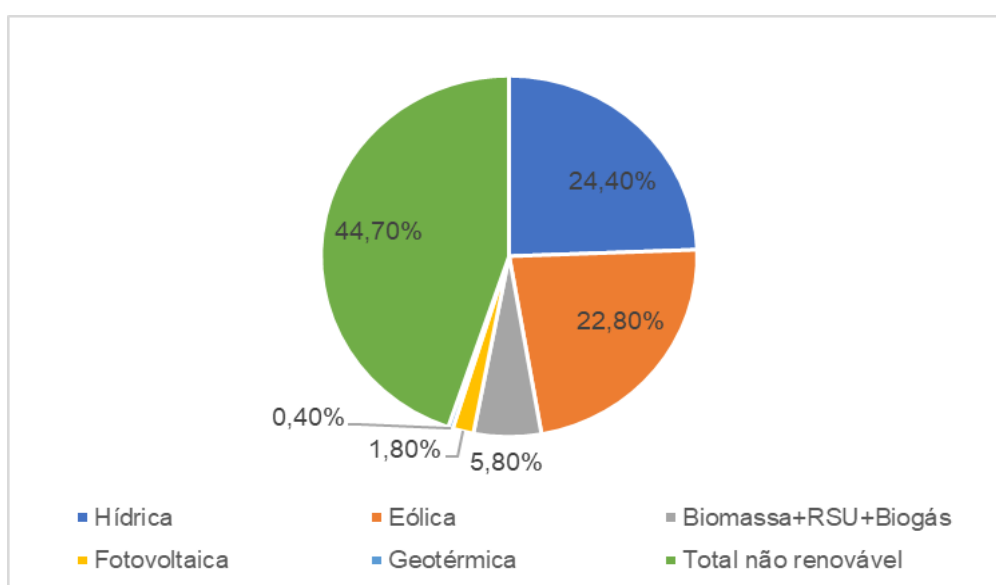


Figura 1.1: Produção anual de energia elétrica em Portugal (APA, 2018).

1.3. Política energética na União Europeia

É do interesse geral da União Europeia (UE) que haja uma transição da Europa para uma sociedade hipocarbónica e que se tomem medidas para facilitar o investimento público e privado para a passagem para a utilização de energias limpas.

Em dezembro de 2018, a diretiva revista de energia renovável 2018/2001 da UE entrou em vigor como parte do pacote Energia Limpa para todos os Europeus, visando assim manter UE como líder global em energias renováveis e de modo geral contribuir para a redução de emissões segundo o Acordo de Paris (Ue et al., 2018).

De acordo com a nova Diretiva, estabelece-se uma nova meta vinculativa de energias renováveis para a UE para que em 2030, 32 % da energia seja produzida a partir das mesmas com uma possível revisão em 2023. Para esse efeito, de acordo com o novo regulamento relativo à governação, todos os países da UE devem elaborar planos energéticos climáticos anuais entre 2021 e 2030, descrevendo

assim como irão cumprir os novos objetivos para 2030. Para isso todos os Estados-Membros devem apresentar um projeto para ser apresentado em dezembro 2019 (Ue et al., 2018).

De acordo com a capacidade de produzir energia renovável em cada país, esperam-se ver então resultados e projetos novos também nessa proporção. Cada país define como pretende cumprir os objetivos estabelecidos para 2020 e o curso geral da sua política de energias renováveis nos respetivos planos de ação nacionais.

A progressão em relação às metas nacionais é então medida a cada dois anos, quando os países da UE publicam relatórios nacionais sobre o progresso das energias renováveis (Comissão Europeia, 2018).

1.4. Biomassa e Biocombustíveis

Um tipo de fonte de energia renovável, é a energia proveniente da biomassa. De acordo com a Diretiva UE (2015/1513) entende-se por biomassa *“a fração biodegradável de produtos, resíduos e detritos de origem biológica provenientes da agricultura (incluindo substâncias de origem vegetal e animal), da exploração florestal e de indústrias afins, incluindo da pesca e da aquicultura, bem como a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos”*.

A biomassa é basicamente usada como fonte de calor para a geração de eletricidade a partir de alguns processos. A conversão de energia pode ser efetuada de forma direta, que é a mais facilmente obtida, pela combustão da biomassa na fase sólida ou indireta quando são produzidos gases e ou líquidos combustíveis através da pirólise. A biomassa é então utilizada como combustível ou através da produção de energia a partir de quatro técnicas diferentes: a pirólise, gasificação, combustão ou co-combustão de material orgânico (Coontrol, 2019).

O progresso da bioenergia no consumo total de energia bruto da UE caiu de 1226 Mtep em 2005 para 1162 Mtep em 2017. A percentagem de biomassa agrícola, biomassa florestal e resíduos renováveis (definidos em conjunto como bioenergia) no consumo final de energia da UE aumentou de 5,9 % em 2005 para 10,3 % em 2017. Como termo de comparação, o consumo de bioenergia na UE foi de quase 120 Mtep (58 %) em 2017, enquanto as outras fontes renováveis como energia solar fotovoltaica, eólica e hídrica foram de cerca de 86 Mtep (42 %). A Alemanha, França, Suécia, Itália e Finlândia foram os principais países em 2017, cobrindo quase 55 % do consumo final de bioenergia UE. Em 2017, a capacidade instalada de biomassa na UE é quase tripla em comparação com o valor presente em 2005, atingindo os 32 GW. Isto inclui uma quota de 7,7 % na capacidade total instalada de eletricidade renovável. A implantação da bioenergia sofreu uma queda em torno de 2011, afetada principalmente pela diminuição do consumo de biomassa sólida para o setor de aquecimento/resfriamento e pela diminuição dos biocombustíveis no setor de transporte. Outra distinção é a biomassa sólida, a biomassa gasosa e biomassa líquida. Prevê-se que a bioenergia na UE aumente para 139,5 milhões de toneladas em 2020 embora a sua quota na energia renovável final

diminua para 57 % devido ao aumento mais rápido de outras fontes de energia renovável (Banja et al., 2019).

Uma das aplicações de biomassa é usá-la como biocombustível. Estima-se que a produção mundial de biocombustíveis em 2017 foi de 84,1 Mtoe. O que corresponde a mais 2,6 milhões a mais do que no 2016. A figura 1.2 mostra a variação anual na produção global de biocombustíveis desde 1991.

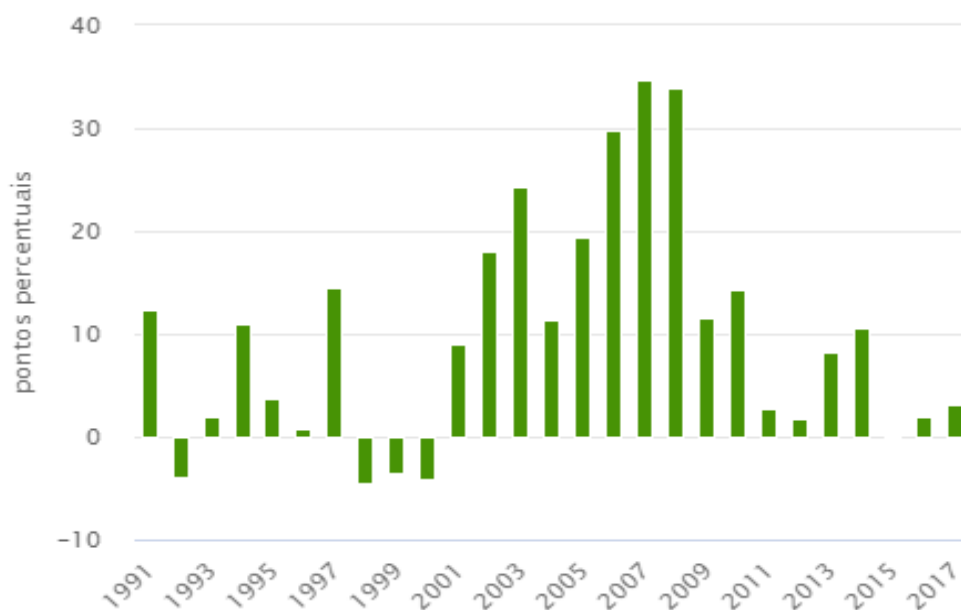


Figura 1.2: Variação anual na produção de biocombustíveis (Goss, 1983).

Através da figura acima, verifica-se que os valores de produção de biocombustíveis já foram bastante superiores aos que se verificam nos nossos dias, apesar de ter havido um crescimento ao longo dos últimos três anos. É de salientar a importância dos biocombustíveis, não só por ser um tipo de energia renovável, mas também pelo facto de que este tipo específico de energia contribui não só para o aumento de procura de produtos agrícolas como promove a competição entre indústrias alimentares, petroquímica e forrageira. Observando-se um peso percentual de 9 % de contribuição de biomassa por parte da agricultura para fins energéticos e o restante peso, pertencer às florestas (Bórawski et al., 2019)

Os biocombustíveis podem ser líquidos, gasosos ou sólidos. Os biocombustíveis líquidos podem ser biodiesel, bioetanol e metanol. Estes, têm ganho muita atenção dos consumidores pois representam uma excelente alternativa aos combustíveis fósseis. Relativamente ao armazenamento, apresentam maiores vantagens em relação aos combustíveis gasosos. Apresentam valores caloríficos superiores por volume. Os biocombustíveis líquidos apresentam propriedades semelhantes à gasolina, diesel ou outros combustíveis derivados do petróleo e podem levar a uma redução elevada de GEE, no setor dos transportes (Barampouti et al., 2019).

Quanto aos biocombustíveis gasosos, podem ser biogás, biometano, hidrogénio e gás, podem ser usados para geração de eletricidade e combustível para aquecimento e transporte. O uso de resíduos

derivados do digerido poderia ser usada como fertilizante para reduzir a dependência de fertilizantes minerais com uso intensivo de energia. Além disso, os biocombustíveis gasosos podem ser produzidos a partir de vários tipos de matérias-primas de biomassa, por exemplo o biogás que pode ser derivado da digestão anaeróbia, lodo de esgoto e aterros sanitários. O hidrogénio pode também ser obtido através de vários processos renováveis (Padilla-Rivera et al., 2019).

Os biocombustíveis sólidos correspondem a energia proveniente de madeira, esterco animal, resíduos municipais, e energia de cultivo. Este tipo de combustível, pode ser expresso quanto à sua composição de diversas formas: *as-received*; base seca ou base seca sem cinzas. Este tipo de biocombustível, apresenta uma composição irregular e por isso não apresentam uma fórmula química definida, ou seja, a sua caracterização é realizada através de dois tipos de análise química: análise imediata e análise elementar (Costa, 2008)

Na figura 1.3 estão apresentados os valores das percentagens mássicas de humidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas e do poder calorífico de diversos combustíveis sólidos.

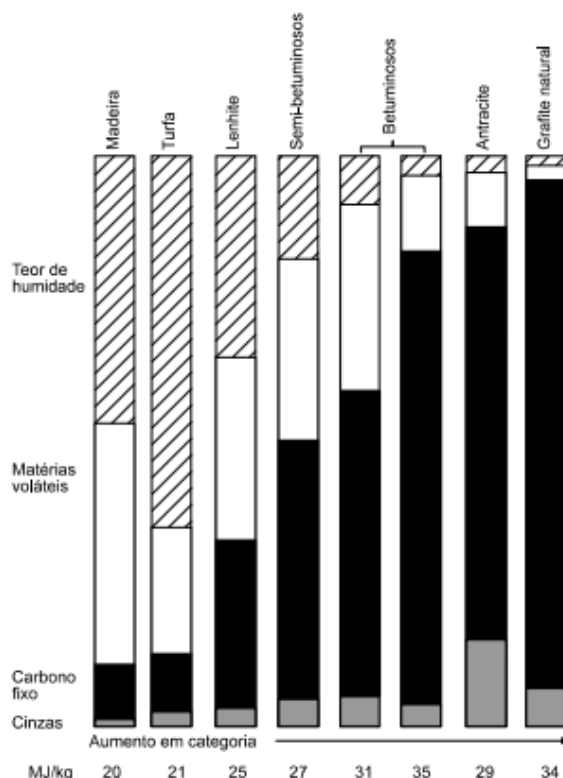


Figura 1.3: Parâmetros de análise imediata de diversos combustíveis sólidos (Costa, 2008).

1.5. Microalgas

As microalgas são um grupo diverso de organismos unicelulares, compreendendo protistas eucariotas, cianobactérias procariotas e algas azuis-verdes. Estas apresentam uma estrutura celular simples, necessitam de luz, dióxido de carbono, água e nutrientes. Estes microrganismos fixam eficientemente o dióxido de carbono e apresentam as seguintes vantagens: a energia pode ser utilizada

diretamente para economizar muita energia em comparação com os métodos físico-químicos e apresentam uma alta eficiência fotossintética. A sua capacidade de fixar dióxido carbono é 10 a 50 vezes maior do que outro tipo de plantas terrestres. A sua taxa de crescimento é rápida, o CO₂ por elas produzido pode ser reciclado, pode ser utilizado como fonte bioenergética através da sua fotossíntese. O CO₂ produzido pela bioenergia pode ser fixado e transformado pela microalga e por essa razão é um método sustentável. As microalgas apresentam forte resistência a ambientes extremos. Podem ser cultivadas em praias costeiras, terras salinas e alcalinas (de Carvalho et al., 2019).

O ciclo de produção de microalgas é apresentado esquematicamente na figura 1.4.

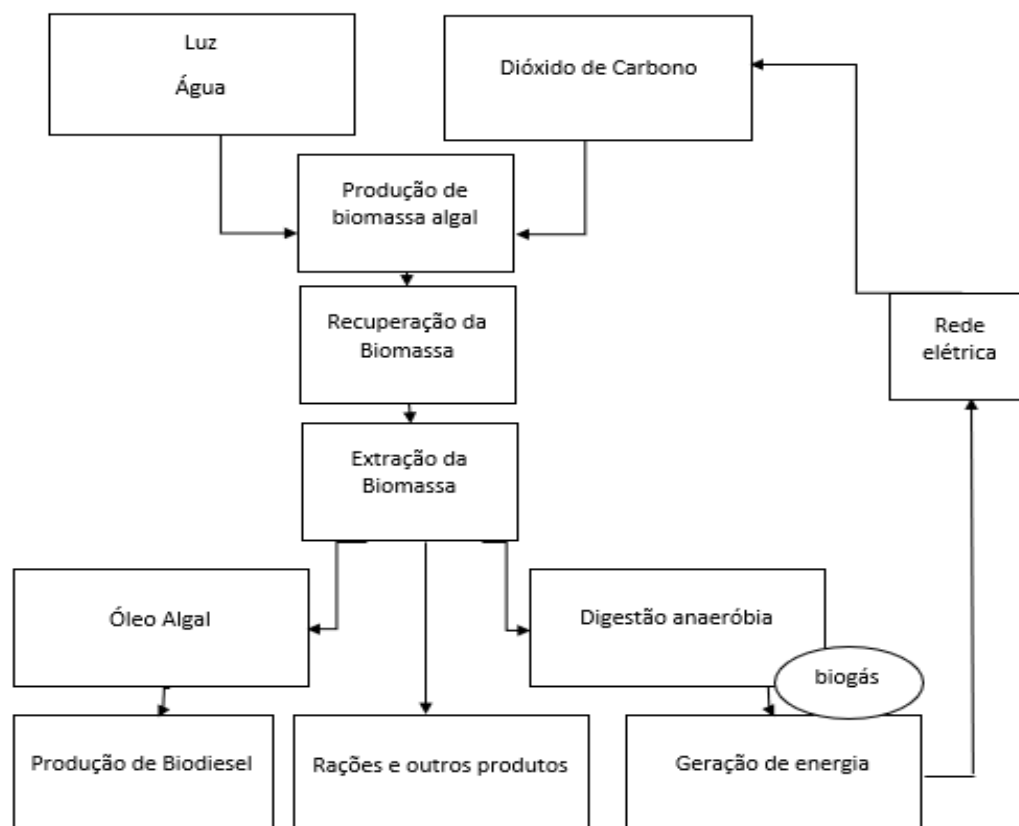


Figura 1.4: Esquema de produção de microalgas e seus produtos (Brasil e Garcia, 2016).

Estes microrganismos podem transformar gases de combustão de energia e outros gases de escape industriais em fontes de carbono inorgânico.

A biomassa de microalgas constitui uma matéria-prima atraente para a produção de biocombustíveis, pois o seu cultivo não compete com terras cultiváveis com o cultivo agrícola de alimentos para biocombustíveis e não requer métodos complexos de tratamento em comparação com a biomassa enriquecida com linhocelulose. Muitas microalgas são mixotróficas, portanto podem ser usadas como fonte de energia. Um dos principais passos para a produção de biocombustíveis de algas é o cultivo de biomassa. Os processos de conversão de biomassa podem ser divididos em métodos termoquímico, químico, bioquímico e combustão direta. Para a produção de biodiesel, a biomassa é submetida a transesterificação. Para a produção de bio álcool, a biomassa é submetida a fermentação. Existem três métodos de produção de bio-hidrogénio nas células da microalga: bio fotólise direta, bio

fotólise indireta e fermentação (Voloshin et al., 2016).

A produção de biocombustível é economicamente viável quando se combina o tratamento de águas residuais com o cultivo de microalgas. Na 3ª geração, as algas são usadas para produzir biocombustíveis. É uma fonte de energia alternativa viável, pois aborda todos os principais problemas dos biocombustíveis de 1ª e 2ª geração. As microalgas têm alta eficiência fotossintética e para além disso, possuem uma alta produtividade em comparação com outras culturas oleaginosas. As microalgas usam energia solar para produzir óleos e convertê-lo em biocombustível. As microalgas podem produzir 18927 litro de biocombustível por 4047 m² por ano (Javed et al., 2019). A figura 1.5 representa as várias tecnologias de conversão para produção de biocombustíveis.

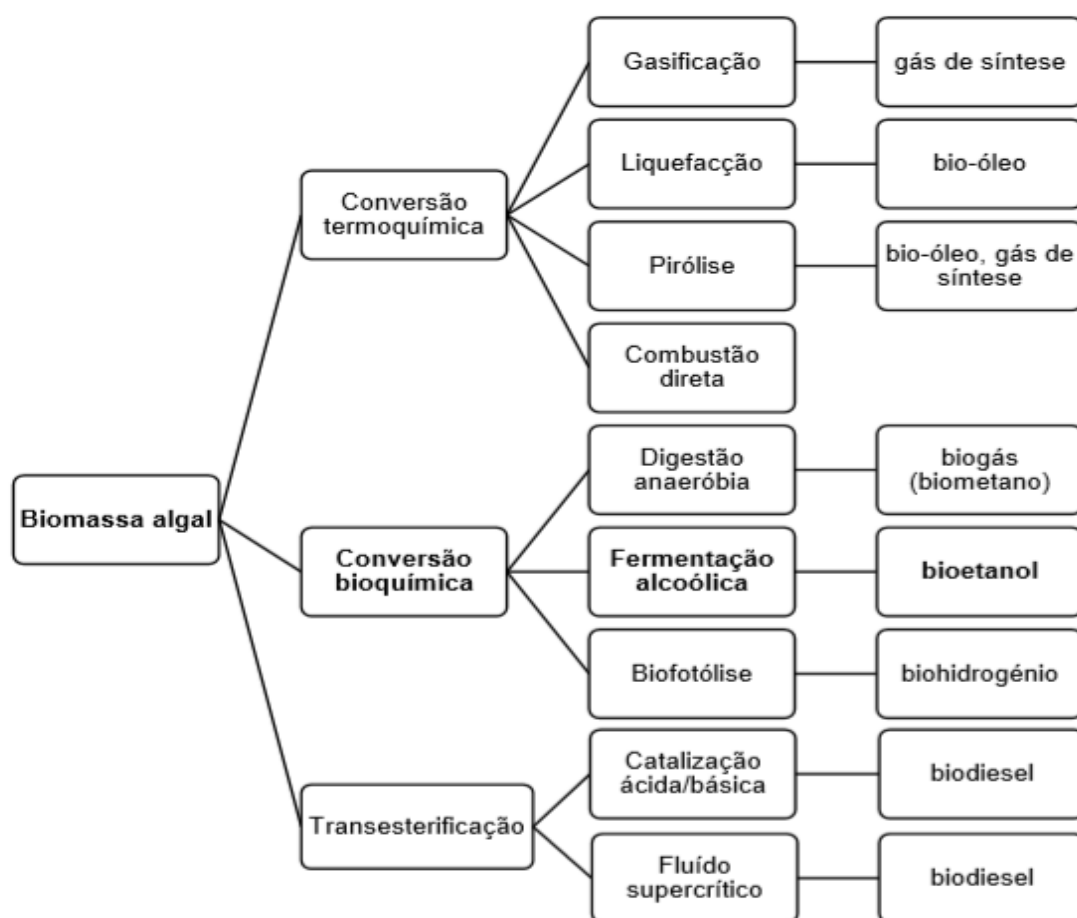


Figura 1.5: Diferentes biocombustíveis produzidos a partir das microalgas e respetivas tecnologias de conversão (adaptado de L. Brennan & Owende, 2010; Milano et al., 2016).

Os usos de microalgas para fins de biocombustível apresentam diferentes vantagens e desvantagens, tal como descrito na tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Vantagens e desvantagens dos biocombustíveis provenientes de microalgas adaptado de Zullaikah et al., 2019)

Vantagens	Inconvenientes
<ul style="list-style-type: none"> - A produção potencial de óleo por microalgas é maior do que outras culturas oleaginosas devido ao uso de recursos limitados da terra sem causar um potencial déficit de biomassa - As microalgas não apresentam consequências adversas na agricultura tradicional porque são pouco usadas como alimento e não são cultivadas em terras aráveis - Podem crescer em ambientes extremos. E podem ser cultivadas usando apenas água do mar, CO₂ e luz solar - Para além de biodiesel, podem ser usadas para produção de um amplo espectro de biocombustíveis e subprodutos, incluindo bio metano e bio-hidrogénio 	<ul style="list-style-type: none"> - Elevado custo associado à instalação, operação e manutenção de sistemas de cultivo - Colheita e conversão de óleo em biocombustível caro - Preço de produção de biocombustível deve ser reduzido 10 vezes a fim de competir com o preço de petróleo bruto no mercado internacional - Necessidade de investigação de novas tecnologias, para se incrementar num mercado competitivo

As microalgas representam a matéria-prima de terceira geração com rendimentos muito mais elevados do que outras culturas. Em 2018, a produção de biodiesel a partir de microalgas “ganhou” atenção de vários países. O maior desafio é encontrar o método mais eficiente e reunir condições otimizadas para a extração de lípidos para que se consiga um custo menor para a produção de biodiesel a partir de microalgas. A produção de biodiesel a partir de óleo de microalga é semelhante ao processo de produção de óleo de biodiesel a partir de qualquer outra semente oleaginosa e por isso pode muito possivelmente usar os mesmos processos de conversão para produzir biodiesel (Mofijur et al., 2019).

As águas residuais municipais e industriais podem ser uma fonte de nutrientes para o cultivo de microalgas com um baixo custo (Zullaikah et al., 2019). As condições de crescimento de microalgas dependem significativamente das condições de cultivo. Existem quatro tipos principais de condições de cultivo para microalgas: cultivo fotoautotrófico, heterotrófico, mixotrófico e fotoheterotrófico (Chen et al., 2011). A tabela seguinte compara as diferentes características de condições de cultivo.

Tabela 1.2 - Comparação das diferentes condições de cultivo de microalgas (Chen et al., 2011)

Condição de cultivo	Fonte de energia	Fonte de Carbono	Densidade celular	Tipos de reator	Custo	Problemas associados ao reator
Fotoautotrófico	Luz	Inorgânica	baixa	Lagoa aberta ou fotobiorreator	Baixo	Baixa densidade celular; Alto custo de condensação
Heterotrófico	Orgânica	Orgânica	alta	Fermentador convencional	Médio	Contaminação; alto custo de substrato
Mixotrófico	Luz e orgânica	Inorgânica e orgânica	média	Fotobiorreator fechado	Alto	Contaminação; alto custo de equipamento; alto custo do substrato
Fotoheterotrófico	Luz	Orgânica	Média	Fotobiorreator fechado	Alto	Contaminação; alto custo de equipamento; alto custo de substrato

Estima-se que existam cerca de 30000 espécies de microalgas no nosso planeta. São também conhecidas como o fitoplâncton presente em lagos e oceanos que incluem diatomáceas, dinoflagelados, flagelados verdes e algas verde-azuladas. As algas verdes, conhecidas como diatomáceas, são as mais usadas como alternativa para produção de energia. Apresentam uma elevada pigmentação e alto valor proteico. Como exemplo, temos a *Chlorella*, *Spirulina*, *Dunaliella* e *Haematococcus*. As algas verde-azuladas, conhecidas como cianobactérias possuem características semelhantes às bactérias, sendo que as suas principais aplicações são o tratamento de cancro, atividade citotóxica, atividade antibacteriana, antifúngica e imunossupressora (Pós-graduação and Vegetal, 2010).

As microalgas dinoflagelados são também conhecidas como *Pyrrophyta*. Estas são um tipo de microalga tóxica que pode causar a morte de peixes. E por fim temos as microalgas *Bacillariophyceae* que são as mais usadas devido ao seu curto tempo de duplicação e fácil crescimento (Geada et al., 2017).

Chlorella é um género unicelular de microalgas verdes comestíveis, que foi amplamente estudada devido à sua rápida taxa de crescimento, sensibilidade, reprodutibilidade, baixo custo de tecnologia e ciclos curtos de cultura. Em contacto com várias substâncias tóxicas, o seu crescimento, metabolismo e fotossíntese são afetados. Para além disso a morfologia, bioquímica e fisiologia bem como a transferência e acumulação de poluentes podem refletir o grau de toxicidade do poluente. E por estes motivos a *Chlorella* é essencial para detetar vários tipos de poluentes (Yang et al., 2019).

Na figura 1.6, estão representadas as microalgas *Chlorella protothecoides* e *Chlorella vulgaris*.

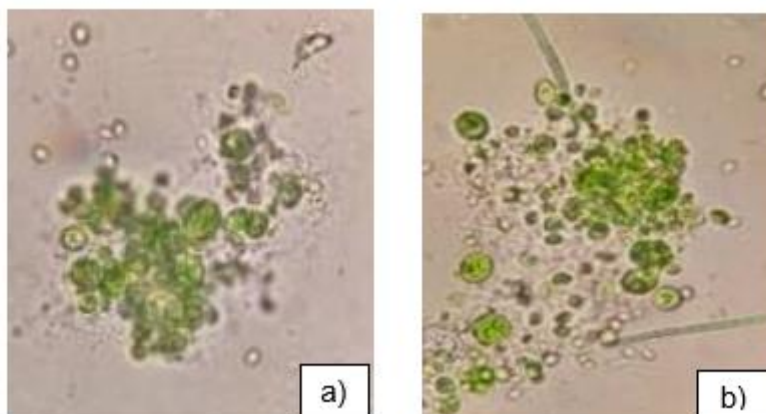


Figura 1.6: Vista do microscópio de: a) *Chlorella protothecoides* e b) *Chlorella vulgaris*.

As fases de crescimento de microalgas (figura 1.7) dividem-se em 6 partes: a fase 1, que é chamada de fase *lag*, caracterizada por ser uma fase de intensa atividade celular onde as microalgas se adaptam ao meio, onde não ocorre divisão celular e onde a taxa específica de crescimento é nula; a fase 2 é a fase de aceleração, na qual a taxa de crescimento é diferente de 0. a fase 3 é caracterizada pela observação da maior taxa de crescimento. Na fase 4, é onde se pode observar uma diminuição da taxa de crescimento. Na 5ª fase, atinge-se uma fase estacionária, onde a concentração celular é máxima. A fase final, (fase 6) é fase de morte, onde se observa uma taxa de natalidade inferior à taxa de mortalidade (Ohse et al., 2008).

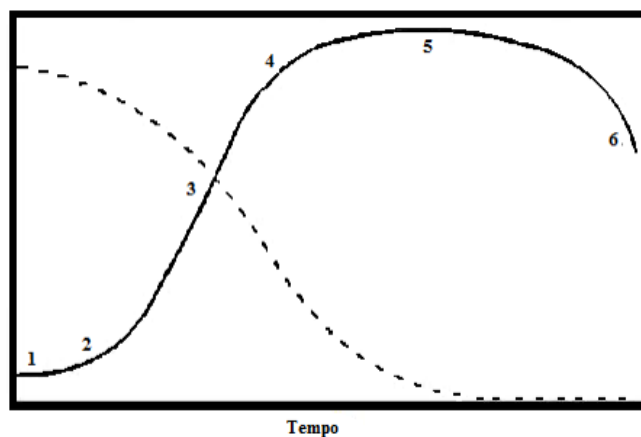


Figura 1.7: Curva de crescimento típica de uma microalga num sistema fechado. A curva a cheio representa a curva de crescimento e a curva a tracejado representa a redução de nutrientes no meio (adaptado de Antonio e Pequeno, 2010).

Os fatores que influenciam o crescimento de microalgas são a presença de luz, água, a temperatura, nutrientes, pH do meio. Para a potencialização do crescimento de microalgas o meio de cultura tem de possuir os nutrientes essenciais. Estes podem ser repartidos em macronutrientes como o carbono, azoto, fosforo e enxofre, e micronutrientes tais como o sódio, potássio, ferro, magnésio e cálcio. Apesar

de que o azoto e o fósforo são os nutrientes com uma maior relevância no meio de cultura (Dos, 2017). Na figura 1.8 encontra-se descrita a composição da biomassa microalgal em percentagens de macro e micronutrientes.

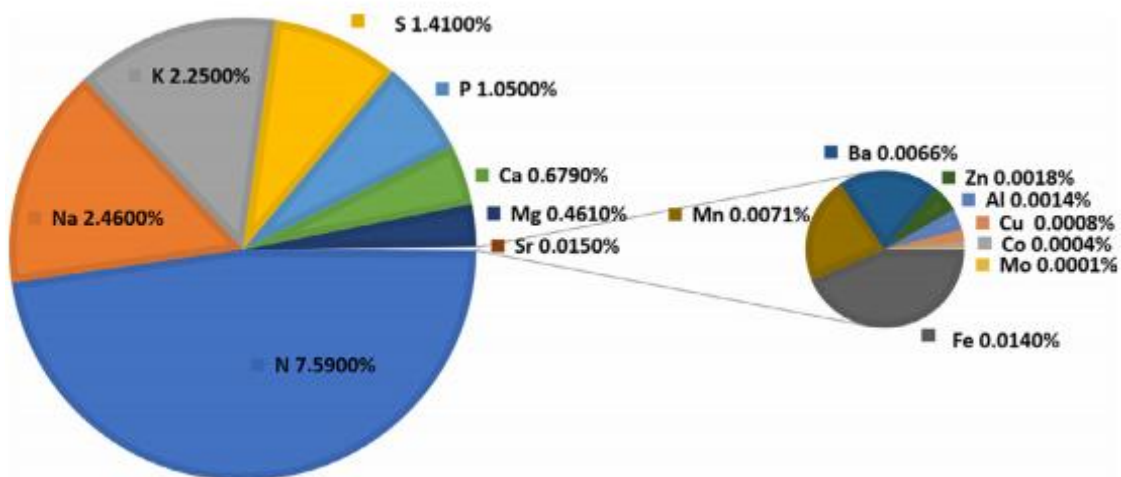


Figura 1.8: Composição da biomassa microalgal em percentagens de macro e micronutrientes, exceto o carbono, o oxigénio e hidrogénio que não demonstrados e compreendem 84% da biomassa (de Carvalho et al., 2019)

De acordo com estudos anteriores, há uma intensidade luminosa específica que otimiza a fotossíntese de *Chlorella vulgaris*. Essa intensidade luminosa situa-se entre os 5000 e os 6500 lux (Bazdar et al., 2018). A penetração de luz numa suspensão de microalgas depende do comprimento de onda que atinge. A penetração da luz é mínima nos comprimentos de onda entre 450 e 650 nm devido à absorção de energia luminosa pela clorofila (Alberto Silveira, 2015).

Na figura 1.9 é demonstrada a penetração da luz em suspensões concentradas de uma espécie de microalgas em função do comprimento de onda.

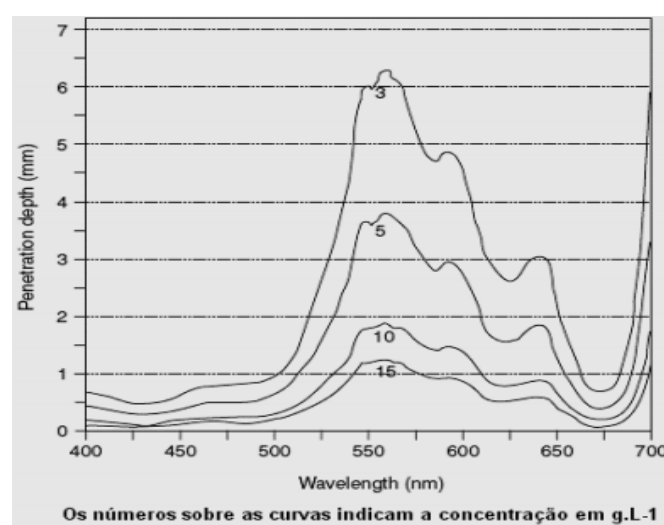


Figura 1.9: Penetração de luz em suspensões concentradas de microalgas em função do comprimento de onda (adaptado de Alberto Silveira, 2015).

Quanto à temperatura, as microalgas, aguentam um grande espectro de temperaturas apesar de a sua temperatura ideal de funcionamento se encontrar entre os 15-30°C, onde se observa um desenvolvimento similar. Entre as temperaturas de 30 a 35°C, a viabilidade das microalgas reduz-se (González-Camejo et al., 2019).

A figura 1.10 demonstra o efeito da temperatura na produtividade de biomassa e recuperação de nutrientes. Fotobioreator com temperatura controlada a cerca de 25°C. E não controlado pela temperatura: Onde verificamos a variação de temperatura com a produtividade de biomassa nas várias estações do ano.

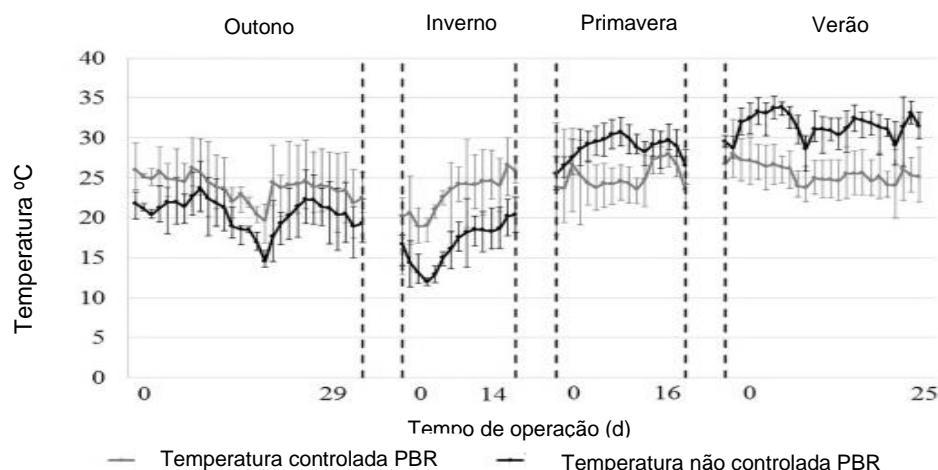


Figura 1.10: Variação da temperatura com a produtividade de biomassa adaptado de González-Camejo et al., 2019).

Quanto ao pH, as microalgas desenvolvem-se bem entre o pH perto da neutralidade apesar de em estudos se observar que estas poderão funcionar melhor, em gamas de pH perto de 8, ou seja em meios neutros ou um pouco alcalinos são os melhores meios de cultivo para que as microalgas se possam desenvolver (Lopes et al., 2016).

Como referido anteriormente, a agitação no meio em que as microalgas se encontram é um fator importante pois, proporciona uma exposição à luz mais homogénea, aumenta a disponibilidade de nutrientes e evita a sedimentação das microalgas, o que influenciaria a exposição à luz de forma homogénea, originando uma exposição excessiva nas microalgas localizadas na zona superior e uma redução na exposição da luz nas microalgas que se encontrassem em camadas mais inferiores (Andrade, 2014).

1.5.1. Sistemas de cultivo de microalgas

Os sistemas de cultivo de microalgas podem ser divididos em dispositivos abertos e fechados. No caso dos sistemas abertos usam-se lagoas ao ar livre. No caso dos sistemas fechados, usam-se os fotobioreatores fechados, conhecidos como PBRs. O processo de seleção de cultivo de microalgas é crucial para o cultivo de microalgas e depende do tipo de microalgas em questão. O custo, o produto final, a fonte de CO₂ e os nutrientes necessários. A maior parte das microalgas pode ser cultivada em

fotobiorreatores, enquanto só algum tipo de espécies de microalgas se adapta às lagoas abertas. (Barmi e Bennett, 2016).

Lagoas abertas tipo *raceways* são a tecnologia mais extensiva para o crescimento de microalgas; mais de 90% da produção de microalgas é realizada através desta tecnologia. O projeto de reatores de pista foi proposto pela primeira vez por Oswald e Golueke na década de 60. Recentemente os *raceways* foram revistos para o aumento de produção de microalgas, especialmente em aplicações de tratamento de efluentes (Barceló-Villalobos et al., 2019). Trata-se de sistemas abertos ao ar livre, são lagoas naturais ou artificiais tipo pistas (semelhantes a pistas de corridas). Todas elas exigem uma grande área de centenas de metros quadrados, ou até mesmo de hectares (Systems, 2013). Na figura 1.11 estão representados exemplos de lagoas abertas.



Figura 1.11: Exemplos de sistemas experimentais abertos ao ar livre para o cultivo de microalgas, que podem ser ampliados para grandes instalações. a) lago de pista com um misturador de rodas de pás. b) lagoa circular com um braço rotativo, c) Um sistema de superfície inclinada de planos inclinados em cascata.

Reatores construídos a partir de tubos de vidro comercialmente disponíveis e de baixo custo, tais como os reatores tubulares verticais (figura 1.12) tem a vantagem de permitir a gaseificação contínua das culturas, resultando em transferência eficiente de gás. Entrada de CO_2 e saída de O_2 e mistura de culturas. Estes reatores podem encontrar ampla aplicação na produção de microalgas em pequena escala. Este tipo de reator apresenta produtividades altas e facilidade nas operações (Miyamoto et al., 1988).

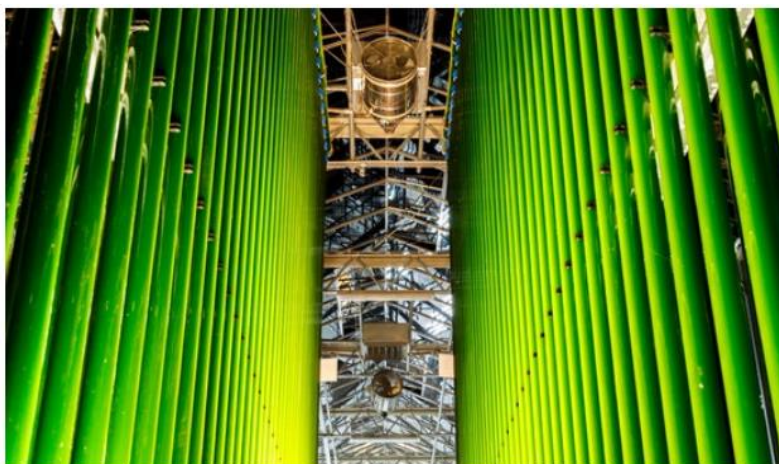


Figura 1.12: Fotobiorreator tubular vertical (Abhilash T. Nair et al., 2019)

Os reatores tubulares horizontais (figura 1.13) são produzidos com tubos transparentes de policloreto de vinil (PVC) ou de polipropileno (PP) com diâmetros interiores estreitos ($< 0,1\text{m}$) para ampliar a entrada da luz. Em adição, uma bomba de ar ou um sistema de *airlift* provê a agitação necessária e os câmbios gasosos são realizados num compartimento ou tubo de ligação. Um sistema de verificação de temperatura pode ser acrescentado ao conjunto, visto que nesta forma a temperatura é um parâmetro que é difícil de monitorizar (Dos, 2017).

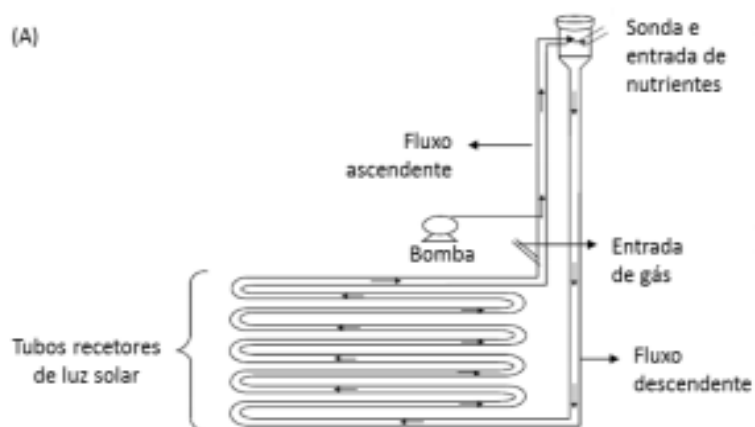


Figura 1.13: Representação esquemática de um fotobiorreator tubular horizontal (Dos, 2017).

Os reatores em painel plano (figura 1.14) possuem uma elevada área superficial, um caminho luminoso estreito e podem ser orientados para obter a melhor exposição solar. São caracterizadas por terem um baixo custo, fácil manutenção, adequabilidade para o cultivo em áreas externas e imobilização de algas. Apresenta algumas limitações, como o difícil controlo de temperatura e algum stress hidrodinâmico de algumas espécies de microalgas (Ant, 2016).

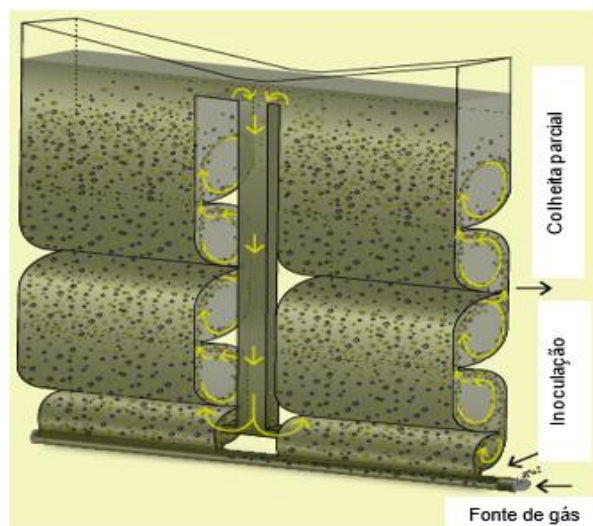


Figura 1.14: Reator de painel plano (Ant, 2016).

Na tabela 1.3 encontram-se resumidos os principais tipo de cultivo de microalgas descritos anteriormente e as suas principais vantagens e desvantagens.

Tabela 1.3 - Tipo de cultivo de microalgas e respetivas vantagens e inconvenientes (adaptado de Brennan e Owende, 2010).

Tipo de cultivo	Vantagens	Inconvenientes
Lagoas abertas	Processo de construção e operação simples; Económico;	Pequeno controlo das condições de cultura; Limitado a algumas espécies; Suscetível a contaminações; Baixa produtividade Dificuldade na produção por longos períodos; Área de terreno ampla
Reatores tubulares verticais	Facilidade de operação de monoculturas; Elevada área de transferência de massa; Baixo consumo de energia	Diminuição da área de iluminação no alargamento de escala; Alta refração da luz incidente Área reduzida de transferência de massa;
Reatores tubulares horizontais	Áreas de iluminação amplas; Próprio para culturas exteriores; Boa produção de biomassa;	Suscetibilidade à fotoinibição: Controlo de temperatura dificultado; Elevada necessidade de área de terreno:
Reatores de painel plano	Amplas áreas de iluminação: Próprio para culturas exteriores; Boa produção de biomassa: Manutenção simples: Baixa acumulação de oxigénio Fácil manutenção das condições ideais;	Aumento de escala dificultado; Controlo de temperatura dificultado;
Fermentadores	Prevenção da contaminação; Elevadas concentrações de biomassa;	Custo e de disponibilidade da matéria-prima; Competição pela matéria-prima com outras tecnologias de produção de combustíveis

1.5.2. Biorremediação com microalgas

Entende-se por biorremediação a remoção, degradação, biotransformação e acumulação de poluentes tóxicos e xenobióticos do ambiente, de forma biológica. Este termo surgiu há cerca de duas décadas e é descrito como uma tecnologia que utiliza componentes biológicos para remover contaminantes da água. A remediação por plantas (fitoremediação) surgiu em 1957 por Oswald e Gotaas. Mais tarde, em 1974, Palmer descobriu que as microalgas crescem com sucesso em lagoas de resíduos (Oswald e Gotaas., 1957). As principais etapas do processo de fitoremediação encontram-se descritas na figura 1.15.

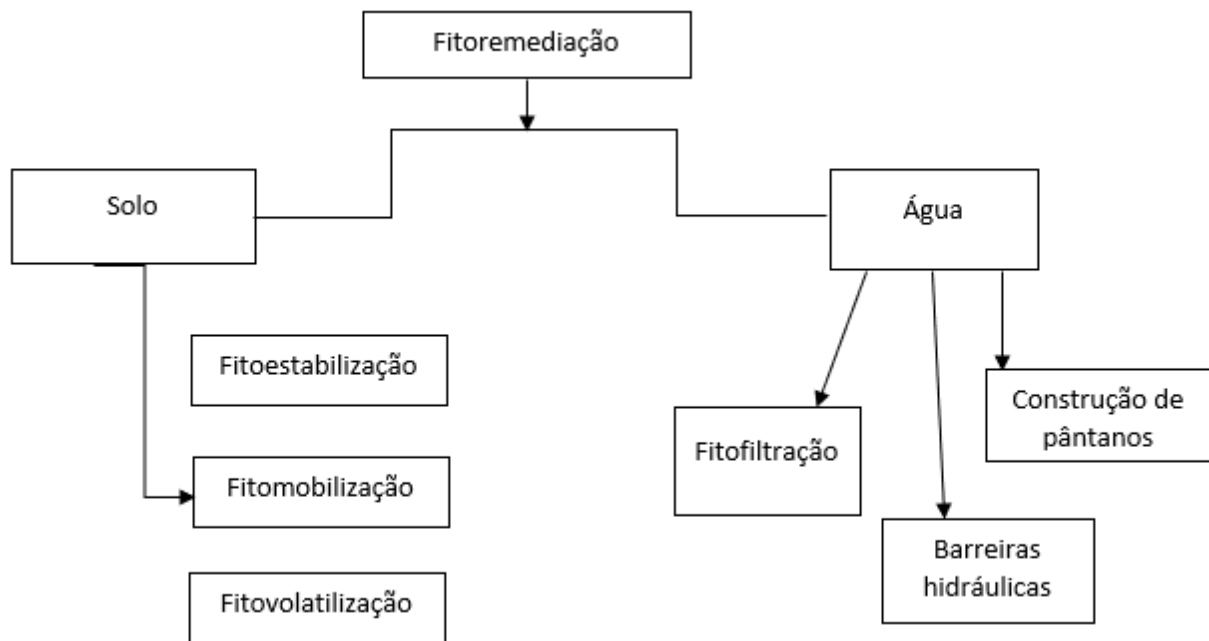


Figura 1.15: Etapas da fitoremediação (Upadhyay et al., 2019).

A utilização de microalgas no campo da remediação tem ganho atenção ao longo do tempo. Estas apresentam uma grande capacidade de lidar com ambientes estranhos e extremos. Estes microrganismos têm sido alvo de várias investigações, no campo ambiental.

As microalgas possuem a capacidade de remediar vários componentes, tais como: remoção de metais pesados; remediação de variados tipos de efluente, tais como efluente de suinicultura, aquacultura, lixiviados de aterro, esgotos, curtumes. De acordo com investigações anteriores, a utilização de microalgas como alternativa a um tratamento químico terciário, apresenta vantagens em relação a este pois um tratamento químico é caro e pode levar a poluição secundária (Leila Cristina Bugs, Patrícia Mara Cupertini, Taís Carla Wolf, 2018).

Num estudo anterior, analisou-se a remediação de uma água residual doméstica através de diversas espécies de microalgas. A duração do ensaio foi de 20 dias, tendo sido analisados vários parâmetros, tais como iões nitrato e fosfato e CBO. Verificaram-se eficiências de remoção de 78% e 63% de iões nitrato e fosfato, respetivamente. Verificou-se também que se deu uma redução entre 70 e 82% na CQO (Kshirsagar, 2013).

Outro processo de biorremediação, estudado por Guldhe e colaboradores, ocorreu em águas residuais de aquicultura onde se verificaram vários benefícios com o uso de microalgas do tipo *Chlorella*, pois deu-se geração de biomassa e ao mesmo tempo remediação de nutrientes. Neste estudo verificou-se uma produtividade de 488,14 mg. L⁻¹d⁻¹, uma biomassa algal com produtividade lipídica de 150 mg. L⁻¹d⁻¹, produtividade de carboidratos de 172,91 mgL⁻¹d⁻¹, produtividade de proteínas de 141,57 mgL⁻¹d⁻¹. Quanto às eficiências de remoção de nutrientes verificou-se uma remoção de

75,56% para amônio, 84,51% para nitratos, 73,35% para fosfatos e 71,88% para CQO (Guldhe et al., 2017).

Relativamente a efluente suinícola, Nagarajan e colaboradores verificaram que as microalgas também são eficazes no tratamento deste efluente, e neste estudo verificaram-se taxas de remoção de 97,2%, 94%, 99,9% e 99,7% de CQO, azoto total, azoto amoniacal e fósforo total, respetivamente. Quanto à biomassa algal, verificou-se uma produção de $2,33\text{g.L}^{-1}$ (Nagarajan et al., 2019).

Para além dos efluentes acima mencionados, verificou-se que as microalgas também podem remediar águas residuais têxteis, no trabalho de Kumar e co-autores. Neste caso, utilizaram-se consórcios de microalgas mistas. Verificaram-se taxas de remoção de 95% e 70% de fósforo total e azoto total, respetivamente e verificou-se também que houve uma remoção de cor entre 68 e 72% (Kumar et al., 2018).

Os processos de biorremediação com microalgas passam, tal como detalhado acima, pela remediação de efluentes líquidos, existindo diferentes abordagens para a implementação destes sistemas de remediação, e sendo de destacar os processos de fitofiltração e barreiras hidráulicas (Felippe et al., 2017)

1.5.2.1. Fitofiltração

A fitofiltração consiste na filtração de contaminantes através da absorção e adsorção pela superfície externa de microalgas. A fitofiltração é um método adicional de remoção de metais através de ajuda de microalgas e cianobactérias e assim dá-se uma redução de poluentes na água subterrânea. Para que este método seja eficaz, é necessário que as microalgas cresçam de forma hidroponicamente em colónias densas. As produtividades da fitofiltração dependem extremamente das características bioquímicas do efluente (Verde et al., 1967).

1.5.2.2. Construção de pântanos

São sistemas artificiais concebidos para simular uma zona húmida natural, onde está presente vegetação, água, meios de solo e acumulação microbiana, este sistema é usado num sistema de tratamento de águas residuais. Neste sistema, as microalgas exercem várias funções: estabilizam as águas superficiais, proporcionam condições de purificação física, evitam o bloqueio de fluxo vertical, isolam a superfície durante o inverno, evitando a formação de gelo. A presença de microalgas nestas barreiras hidráulicas estimula o crescimento microbiano. O metabolismo das microalgas influencia variados processos de tratamento e facilita a transferência de oxigénio da superfície pelo aumento da degradação de matéria orgânica e nitrificação (Upadhyay et al., 2019).

1.5.2.3. Barreiras hidráulicas

As barreiras hidráulicas são um tipo de malha feita de microalgas que serve de filtro onde se dá a separação dos resíduos provenientes de diversas fontes. Neste tipo de barreira, as microalgas abrandam o fluxo dos resíduos, formando um tipo de barreira espessa, desta forma o abrandamento do fluxo, facilita tempo extra para que ocorram os processos de adsorção, degradação e tratamento de poluentes (Upadhyay et al., 2019).

1.5. Lixiviado de aterro

O aterro sanitário é considerado um dos sistemas de armazenamento mais utilizados de resíduos sólidos urbanos. Num aterro ocorrem variadas reações físico-químicas que permitem a degradação natural dos resíduos que resultam em efluentes residuais líquidos, também designados por lixiviados de aterro. Estes efluentes residuais têm na sua composição maioritariamente compostos orgânicos e inorgânicos. Após eventos de precipitação, as águas pluviais percolam através da massa de resíduos e arrastam efluentes residuais líquidos, e daí resultam os lixiviados, normalmente com cor escura, mau odor e por vezes elevada concentração de agentes contaminantes (Jorge, 2015). Na figura 1.16. observa-se um esquema para a produção de lixiviado de aterro.

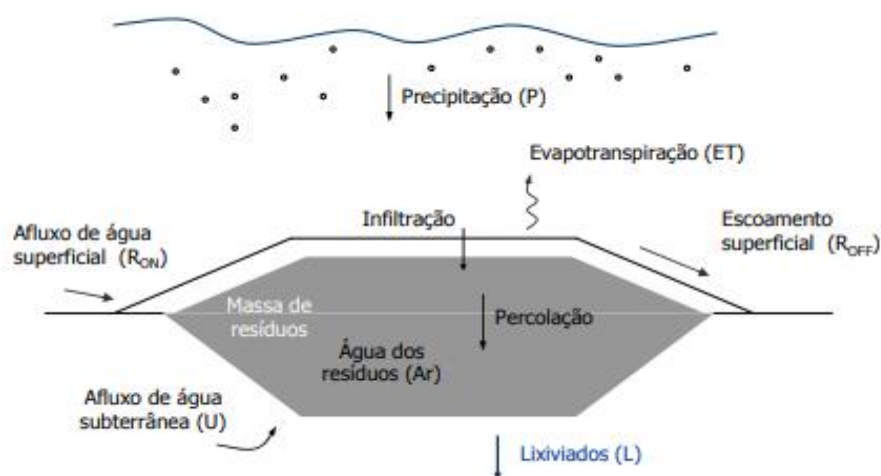


Figura 1.16: Representação esquemática da produção de lixiviados de aterro (da Costa, 2015)

O lixiviado de aterro é efetivamente um efluente altamente poluente devido à sua composição complexa, que inclui uma alta concentração de matéria orgânica refratária, como ácidos húmicos e fúlvicos, compostos nitrogenados, sais inorgânicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , e Mn^{2+}), metais pesados (como por exemplo Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}), compostos orgânicos xenobióticos provenientes de resíduos químicos e domésticos, e por fim, apresentam também microrganismos (como por exemplo coliformes) (Costa et al., 2019) (Peng, 2017).

Na figura 1.17 encontra-se representada uma lagoa de estabilização de lixiviado de aterro.



Figura 1.17: Lagoa de regularização do lixiviado produzido no aterro (Fonte CITRI, S.A).

A quantidade e qualidade dos lixiviados dependem de diferentes fatores, como a precipitação, a evaporação, a infiltração, o escoamento superficial e a composição dos resíduos (Abbas et al., 2009; El-Gohary and Kamel, 2016). Entre todas estas causas a idade do aterro é provavelmente a que mais contribui para a composição de um lixiviado, particularmente, para o seu grau de estabilização (Castrillón et al., 2010; Lema et al., 1988). A tabela 1.4. demonstra a classificação de um lixiviado de aterro de acordo com as mudanças na sua composição, em função da idade do aterro.

Tabela 1.4 - Características do lixiviado em função da idade do aterro (Peng, 2017).

Parâmetro	Tipo de lixiviado		
	Novo	Intermediário	Estabilizado
Anos	<5	5-10	>10
pH	<6,5	6,5-7,5	>7,5
Biodegradabilidade	Elevada	Média	Baixa
Azoto Kjeldahl (g/L)	0,1-0,2	-	-
Azoto amoniacal (mg/L)	<400	-	>400
TOC/COD	<0,3	0,3-0,5	>0,5
Metais pesados(mg/L)	Baixa a média	Baixa	Baixa
CBO ₅ /CQO	0,5-1,0	0,1-0,5	<0,1
CQO (mg/L)	>10000	4000-10000	<4000

De uma forma geral, um lixiviado é caracterizado por um conjunto de parâmetros dos quais se destacam o pH, a CQO, a CBO₅, a razão CBO₅/CQO, o azoto amoniacal, os SST e os metais pesados (Ağdağ, 2017; Renou et al., 2008).

A quantidade de lixiviado produzido num determinado período (L) é calculado através da seguinte expressão (Santos, 2008).

$$L = P + R_{ON} + U - ET - R_{OFF} \text{ (Eq.1.1)}$$

Onde:

L = Quantidade de Lixiviados produzido num determinado período (mm);

P = Precipitação acumulada (mm);

R_{ON} = Afluxo de água superficial (mm);

U = Afluxo de água superficial (mm),

ET = Evapotranspiração média (mm);

R_{OFF} = Afluxo de água superficial (mm).

A elevada carga orgânica e inorgânica presente neste efluente conduz a fenómenos de contaminação das águas superficiais e subterrâneas, bem como a destruição de solos e libertação de emissões para atmosfera. Este cenário obriga a um conjunto de medidas relativas ao tratamento destes efluentes. Os lixiviados de aterro são, portanto, considerados águas residuais industriais, não existindo legislação diretamente aplicada à descarga deste efluente em particular em recursos hídricos. Assim sendo, o decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto, contém normas e critérios que dizem respeito à descarga de águas residuais em meios hídricos, e abrange também a descarga de lixiviados em meios hídricos.

De forma a prevenir e controlar o ambiente, bem como a saúde humana, definiu-se os VLE (valores limite de emissão) de forma a que haja um controlo e cumprimento por parte das empresas nas suas descargas (Azores.gov). Atualmente os VLE estão presentes em dois diplomas:

- Portaria nº 675/2009, de 23 de junho, que fixa os valores limite de emissão de aplicação geral (VLE gerais) aplicáveis às instalações abrangidas pelo Decreto-Lei nº78/2004, 3 de abril, (revoga os anexos IV e V da portaria nº286/93 de 12 de março sem prejuízo do disposto no artigo 5º da mesma portaria);

- Portaria nº 677/2009, de 23 de junho- fixa os VLE aplicáveis às instalações de combustão abrangidas pelo Decreto-Lei nº 78/2004, 3 de abril.

Tabela 1.1: Valores limite de emissão na descarga de águas residuais, de acordo com o Decreto-Lei nº236/98 de 1 de agosto.

Parâmetros	Unidades	VLE
pH	Escala de Sorensen	6,0-9,0
Temperatura	°C	Aumento de 3°C
CBO5, 20°C	mg/L O ₂	40
CQO	mg/L O ₂	150
SST	mg/L	60
Alumínio	mg/L Al	10
Ferro total	mg/L Fe	2,0
Manganês Total	mg/L Mn	2,0
Cheiro	-	Não detetável na diluição 1:20
Cor	-	Não visível na diluição 1:20
Cloro residual disponível	mg/L Cl ₂	0,5
Livre	mg/L Cl ₂	1,0
Total		
Fenóis	mg/L	0,5
Óleos e gorduras	mg/L	15
Sulfuretos	mg/L S	1,0
Sulfitos	mg/L SO ₃	1,0
Sulfatos	mg/L SO ₄	2000
Fósforo total	mg/L P	10
		3 (em águas que alimentam lagoas ou albufeiras)
		0,5 (em lagoas ou albufeiras)
Azoto amoniacal	mg/L NH ₄	10
Azoto total	mg/L N	15
Nitratos	mg/L NO ₃	50
Aldeídos	mg/L	1,0
Arsénio total	mg/L As	1,0
Chumbo total	mg/L Pb	1,0
Cádmio total	mg/L Cd	0,2
Crómio total	mg/L Cr	2,0
Crómio hexavalente	mg/L Cr (VI)	0,1
Cobre total	mg/L Cu	1,0
Níquel total	mg/L Ni	2,0
Mercúrio total	mg/L Hg	0,05
Cianetos totais	mg/L CN	0,5
Sulfuretos	mg/L S	1,0
Óleos minerais	mg/L	15

1.5.1. Tratamento de lixiviado de aterro

O tratamento de lixiviados de aterro tem sido uma das grandes questões ambientais a serem resolvidas nos nossos dias, pois tem trazido desafios cada vez mais sérios para o meio ambiente. Um lixiviado de aterro representa um elevado risco para as camadas locais de águas subterrâneas. E devido à sua composição, o lixiviado de aterro não pode ser tratado de forma convencional. Desta forma, o desenvolvimento de novas tecnologias para a degradação do lixiviado tem-se tornado um assunto de grande importância. Nos últimos anos, muitos processos físicos, químicos e biológicos têm recebido atenção considerável, tais como a decapagem de ar, a separação por membranas, coagulação e floculação, oxidação química ou sequenciamento de reatores. Os tratamentos biológicos têm vindo a ganhar importância devido à sua fácil operação e custo mais baixo (Zhang et al., 2013).

Determinar o número e ordem de processos que integrarão um processo de tratamento é essencial para que se dê uma remoção eficaz dos poluentes presentes no lixiviado (Filho, 2017).

A concepção de um sistema de tratamento representa um processo complexo, devido à variação da composição do lixiviado, do volume produzido e da concentração dos seus constituintes. De acordo com estudos anteriores, a solução mais eficiente é a combinação de tratamentos biológicos físico-químicos, devido ao elevado número de constituintes presentes num lixiviado de aterro (Chemlal et al., 2014)

Os tratamentos biológicos de lixiviado de aterro dividem-se em três tipos: lagoa arejada, lamas ativadas, lagoa e digestor anaeróbio, enquanto os processos físico-químicos se dividem em coagulação/floculação, oxidação química, *air stripping*, processos membranas, adsorção e filtração (Xie et al., 2019)

Seguidamente apresenta-se a tabela 1.5. com um resumo dos tratamentos mais comuns aplicados ao lixiviado de aterro e as taxas de remoção obtidas para alguns parâmetros críticos de descarga.

Tabela 1.5 -tratamentos mais comuns aplicados ao lixiviado de aterro (adaptado de S. Renou et al. 2008; Abbas et al. 2009).

Método de tratamento	Idade do aterro			Remoção (%)				Turbidez	Observações
	Recente	Intermédio	Antigo	CBO	CQO	Azoto total	SST		
Channeling									
Tratamento combinado com águas residuais domésticas	Bom	Razoável	Fraco	Depende da ETAR					Excesso de biomassa
Recirculação	Bom	Razoável	Fraco	>90	60-80	-	-	-	Baixo custo. Pouco eficiente
Lagunagem	Bom	Razoável	Fraco	80	40-95	>80	30-40	30-40	Produção de lamas
Físico/químico									
Coagulação/floculação	Fraco	Razoável	Razoável	-	40-60	<30	>80	>80	Produção de lamas
Precipitação química	Fraco	Razoável	Razoável	-	<30	<30	30-40	>80	
Adsorção	Fraco	Razoável	Bom	>80	70-90	-	-	50-70	Colmatção
Oxidação	Fraco	Razoável	Razoável	-	30-90	-	-	>80	O ₃ residual
Stripping	Fraco	Razoável	Razoável	-	<30	>80	-	30-40	Precisa de controlo de emissões
Troca iónica	Bom	Bom	Bom	-	-	-	-	-	Custo elevado
Biológico									
Aeróbio	Bom	Razoável	Fraco	>80	60-90	>80	60-80	-	Excesso de biomassa. Limitado pelos compostos recalcitrantes
Anaeróbio	Bom	Razoável	Fraco	>80	60-90	>80	60-80	-	
Bioreator de membrana	Bom	Razoável	Razoável	>80	>85	>80	>99	40-60	
Filtração por membrana									
Microfiltração	Fraco	-	-	-	-	-	-	-	Colmatção. Custo elevado
Ultrafiltração	Fraco	-	-	-	50	60-80	>99	>99	
Nanofiltração	Bom	Bom	Bom	80	60-80	60-80	>99	>99	
Osmose inversa	Bom	Bom	Bom	>90	>90	>90	>99	>99	Pré-tratamento. Custo elevado

1.5.2 Desafios no tratamento de lixiviado de aterro

O tratamento de lixiviado de aterro possui, como visto anteriormente, diversas alternativas para a sua remediação. É, por isso, urgente a procura de alternativas aos métodos convencionais acima referidos. Existem diversas problemáticas nas várias fases de tratamento. No caso da digestão anaeróbia, existe um fator limitante que é a mineralização ineficaz de resíduos orgânicos que são resistentes à degradação e por esse motivo, este processo de tratamento não tem sido implementado em indústrias. De acordo com a bibliografia, existem sugestões de melhoria no design para que se possa melhorar a degradação de compostos orgânicos refratários para compostos orgânicos fermentáveis. Outro problema existente nesta fase é o elevado consumo de energia e baixa eficiência no processamento. (Kong, Li, Xue, Yang, & Li, 2019).

Na osmose inversa, apesar de ser um método eficaz, apresenta um baixo fluxo de permeabilização, inadequada seletividade, durabilidade inadequada incrustações de membranas e alto custo operacional e o custo dos equipamentos é elevado, ou seja, é pouco económico (Wenten & Khoiruddin, 2016).

As concentrações finais de lixiviado de aterro são normalmente altas e difíceis de manusear, mesmo tendo este passado por várias etapas de tratamento biológico, e físico-químico. Dificilmente, o efluente final atinge os valores desejados de descarga. Outro problema é o facto de que o efluente final varia bastante na sua composição e não é estável, ou seja, os tratamentos nem sempre correspondem aos requisitos necessários (Peng, 2017).

Como mencionado por Capela, a utilização um sistema combinado de tratamento do lixiviado apresenta-se como uma opção promissora, sendo que os métodos utilizados dependerão da composição inicial do lixiviado (Capela, 2014). De facto, a utilização de mais do que um método de tratamento acaba por originar um efeito sinérgico possibilitando aumentar a eficiência geral do tratamento (Gao et al., 2014). Um desses casos é a utilização de métodos físico-químicos juntamente com métodos biológicos. A aplicação de um tratamento físico-químico previamente à etapa de tratamento biológico permite remover substâncias húmicas, bem como outros compostos (e.g. metais pesados, PCB) impedindo que estes condicionem a etapa biológica (Abbas et al., 2009; Gao et al., 2014; Tabrizi and Mehrvar, 2004). Por outro lado, a etapa biológica irá promover a remoção eficiente da matéria orgânica nitrogenada, sendo usualmente aplicados em lixiviados com baixo grau de estabilização (Renou et al., 2008). Por todos os motivos, acima referidos, é importante encontrar pré-tratamentos que fornecem as melhores condições a uma remediação melhorada dos efluentes. De seguida são apresentados os vários pré-tratamentos utilizados.

1.5.2.1. Pré-tratamento por precipitação química com cinzas de biomassa

A precipitação química é um tipo de tratamento muito aplicado na indústria para tratamento de diversos efluentes devido ao seu processo simples, de fácil controlo, eficaz numa faixa de temperatura ampla e baixo custo de operação. Através da precipitação química os metais pesados são convertidos em hidróxidos, sulfetos, carbonatos e outros compostos menos solúveis, que podem ser removidos por meios físicos como sedimentação, flotação e filtração (Liu et al., 2019).

A tabela seguinte apresenta os agentes de precipitação mais utilizados (adaptado de W.F. Hillebrand, G.E.F. Lundell, Applied Inorganic Analysis)

Tabela 1.6 – Agentes de precipitação mais utilizados

Agente precipitante	Elemento precipitado
NH ₃ (aq)	Be (BeO), Al (Al ₂ O ₃), Se (Se ₂ O ₃), Cr (Cr ₂ O ₃), Fe (Fe ₂ O ₃), Ga (Ga ₂ O ₃), Zr (ZrO ₂), In (In ₂ O ₃), Sn (SnO ₂), U (U ₃ O ₈)
H ₂ S	Cu (CuO), Zn (ZnO ou ZnSO ₄), Ge (GeO ₂), As (As ₂ O ₃), Mo (MoO ₃), Sn (SnO ₂), Sb (Sb ₂ O ₃) Bi (Bi ₂ S ₃)
(NH ₄) ₂ S	Hg (HgS), Co (Co ₃ O ₄)
NH ₄ 2HPO ₄	Mg (Mg ₂ P ₂ O ₇), Al (AlPO ₄), Mn (Mn ₂ P ₂ O ₇), Zn (Zn ₂ P ₂ O ₇), Zr (Zr ₂ P ₂ O ₇), Cd (Cd ₂ P ₂ O ₇), Bi (BiPO ₄)
H ₂ SO ₄	Li, Mn, Sr, Cd, Pb, Ba e todos os sulfatos
H ₂ PtCl ₆	K (K ₂ PtCl ₆) Rb (Rb ₂ PtCl ₆), Cs (Cs ₂ PtCl ₆)
H ₂ CO ₂ O ₄	Ca (CaO), Sr (SrO), Th(ThO ₂)
(NH ₄) ₂ MoO ₄	Cd (CdMoO ₄), Pb (PbMoO ₄)
HCl	Ag (AgCl), Hg (Hg ₂ Cl ₂), Na Si (SiO ₂)
AgNO ₃	Cl (AgCl), Br (AgBr), I (AgI)
(NH ₄) ₂ CO ₃	Bi (Bi ₂ O ₃)
NH ₄ SCN	Cu (Cu ₂ (SCN) ₂)
NaHCO ₃	Ru, Os, Ir
HNO ₃	Sn(O ₂)
H ₅ IO ₆	Hg (Hg ₅ (IO ₆) ₂)
NaCl, Pb(NO ₃) ₂	F (PbClF)
BaCl ₂	SO ₄ ²⁻ (BaSO ₄)
MgCl ₂ , NH ₄ Cl	PO ₄ ³⁻ (Mg ₂ P ₂ O ₇)

Através do processamento térmico ou biológico da biomassa, é possível a produção de calor, eletricidade ou bioenergia na forma líquida, gasosa ou sólida, tendo estas, baixas emissões de gases com efeito de estufa. A biomassa pode provir de resíduos de madeira, culturas agrícolas e seus

subprodutos, resíduos animais, resíduos de processamento de alimentos, plantas aquáticas e algas são os recursos energéticos de biomassa mais utilizados. Com o aumento da produção destes resíduos, a gestão das cinzas provenientes destes resíduos, têm sido uma problemática emergente pois impedem o desenvolvimento da combustão de biomassa para a energia. As cinzas de biomassa têm como característica altos teores de nutrientes, como fósforo e potássio e por isso possivelmente seriam uma boa opção na remediação de solos agrícolas, acontece que apesar dos altos teores, de fósforo, estas apresentam uma baixa disponibilidade deste nutriente e uma alta alcalinidade, com pH acima de 13 e a presença de metais pesados pode também restringir a sua aplicação direta. A poluição ambiental causada pela lixiviação de nutrientes e contaminantes pode ocorrer e resultar em efeitos negativos nas culturas.(Leng et al., 2019)

As cinzas de biomassa são então, resíduos que provêm de uma combustão. A natureza alcalina das cinzas da biomassa tende a diminuir o ponto de fusão das cinzas, levando a incrustações e escoriações. Cinzas leves da combustão podem ser usadas pozolanas em cimentos. Um aumento no teor de cinzas pode significar um aumento de contaminação; a contaminação pode surgir de solos, rochas, plásticos, metais, tratamentos químicos entre outros. Estes contaminantes podem levar a problemas graves, como a formação de poluentes.(Agrela and Alshaaer, 2019).

O tipo de cinzas produzido depende do tipo de caldeira e do tipo de tratamentos dos gases de exaustão. São produzidos dois tipos de cinza. As cinzas de fundo e cinzas volantes. As primeiras são recolhidas no fundo das caldeiras, enquanto as últimas são recolhidas nas zonas mais frias das caldeiras ou são retidas nos sistemas de tratamento dos gases de exaustão. Estes dois tipos de cinzas apresentam geralmente propriedades físicas e químicas diferentes dependendo da biomassa e das condições de combustão. O tamanho médio e a distribuição granulométrica das cinzas também são diferentes. As cinzas são geralmente compostas por sílica e sais de metais alcalinos e alcalinoterrosos, o que pode influenciar a libertação de contaminantes e a sua toxicidade global. As cinzas volantes apresentam tamanhos menores do que as cinzas de fundo. É comum as cinzas de fundo, apresentarem concentrações de metais pesados e outros contaminantes como o Cl mais altas do que as cinzas volantes. (Barbosa et al., 2013)

Estudos anteriores, indicam que as cinzas de biomassa apresentam uma capacidade de diminuição da lixiviabilidade de metais como o Pb, Zn e o Ni, bem como alguns metalóides como o As e Se em solos ácidos contaminados. De acordo com um estudo sueco, os resíduos provenientes de minas, ao serem cobertos por uma mistura de cinzas e lamas digeridas, permitiu a redução da lixiviação do metal, permitindo assim que houvesse crescimento de vegetação, por cima desta cobertura (Alvarenga et al., 2019).

Os nutrientes que podem ser encontrados nas cinzas de biomassa de biomassa são entre outros o cálcio e o magnésio e carbonatos que se apresentam como óxidos, hidróxidos e carbonatos. Estes compostos químicos conferem ao material ação alcalina(De Arruda et al., 2016)

A tabela 1.3. apresenta características químicas de cinzas de biomassa utilizadas por diferentes

Tabela 1.7 - Características químicas de cinzas de biomassa utilizadas por diferentes autores (De Arruda et al., 2016).

Parâmetro	Moro e Gonçalves (1995)	Dallago (2000)	Vogel et al. (2003)	Maeda, Silva e Cardoso (2008)	Silva et al. (Silva et al.)
PN (%)	-	-	-	-	6,5
N	1,5	4,9	3,93	1,04	1,6
P	1,1	3,5	3,50	3,02	1,8
K	4,5	7,4	17,48	11,95	13,0
Ca	18,4	391,0	64,08	26,02	19,0
Mg	1,6	9,6	7,94	4,18	5,3
S	0,5	6,5	-	0,62	1,0
Fe	-	-	-	15,48	13,0
Mn	-	-	-	1,16	1,1
Cu	-	-	-	34,0	39,0
Zn	-	-	-	48,20	100,0
B	-	-	-	59,80	-
Na	-	-	-	1002	768,0
Cd	-	-	-	-	0,3
Cr	-	-	-	35	40,0
Ni	-	-	-	-	22,0
Pb	-	-	-	-	4,0

Para além do potencial de remediação de solos, as cinzas também são uma boa alternativa para o tratamento de efluentes industriais. O uso de determinados iões (e.g. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}) na precipitação química de compostos orgânicos e inorgânicos encontra-se extensamente documentado. A existência destes elementos na composição química das cinzas pressupõe a potencialidade das cinzas como agentes de precipitação, podendo a ser uma alternativa viável e sustentável de outros agentes químicos usualmente utilizados. As cinzas de biomassa contêm grandes concentrações de carbono e área de superfície, provavelmente verificando-se que a adsorção física é o principal mecanismo para a sua eficiência de remoção (Almeida et al., 2004)

Por outro lado, outros autores afirmam que o mecanismo predominante varia com as características químicas da cinza e o pH do sistema ao remover orgânicos de um efluente municipal. As interpretações deram-se em base teórica através de modelos de adsorção cinética e para além desse facto, a composição física e química ainda não foi estudada de forma sistemática e por isso, é difícil saber qual a influencia direta destes componentes (Gao and Fatehi, 2018).

De acordo com estudos anteriores, a utilização de cinzas é eficaz na remoção de componentes das águas residuais. As condições ótimas foram de 6% de efluente mais cinzas em 30 minutos com uma temperatura ambiente de 30°C. Neste estudo houve remoções de CQO de 67,9%, lignina em 81,6% e remoção de turbidez na casa dos 86%(Gao eFatehi, 2018)

Normalmente as cinzas são carregadas negativamente e por isso apresentam uma boa capacidade de remover iões de metais pesados por adsorção eletrostática e por precipitação. De acordo com a bibliografia, estas cinzas são um adsorvente eficaz para o Cd e Cu. As cinzas possuem também a

capacidade de neutralizar o meio devido à sua natureza básica e assim a concentração de metais, pode ser reduzida (Xiyili et al., 2017).

Existe ainda pouca literatura no que se refere à utilização de cinzas de biomassa enquanto agente de precipitação química, por comparação a outras metodologias de tratamento de águas residuais.

Num estudo realizado por Xirokostas em 2003, observou-se a capacidade de cinzas volantes bem como cinzas provenientes de resíduos agrícolas, de reter metais como Cu, Ni, Zn, Cr e Fe. Verificou-se que estas cinzas possuíam uma grande quantidade de CaO o que permitiu que se desse uma precipitação química de forma mais facilitada. Verificou-se que as taxas de remoção foram de 98%, 96%, 94% para o Fe, Zn e Cu respetivamente. Este método foi auxiliado pelo processo de adsorção através da utilização de Al_2O_3 (Xirokostas et al., 2003).

Para estudar a capacidade de remoção de metais, Cheng e seus colaboradores, utilizaram cinzas volantes juntamente com cal para se efetuar uma precipitação química, posteriormente, realizaram uma carbonação com CO_2 . Observaram-se taxas de remoção de 10%, no entanto ao juntar-se 900mg.L^{-1} , a taxa de remoção aumentava significativamente. Verificaram-se taxas de remoção de 99% de Cu, 97% de Zn, 98% de Pb (Chen et al., 2009).

Kinnarinen e seus colaboradores, estudaram um tratamento inovador que se baseou numa sequência de tratamento com fim de recuperar oligoalimentos de cinzas, onde através de cristalização se deu a remoção de Cl e K. O tratamento consistiu em duas etapas. A etapa 1 onde se deu o tratamento e cristalização de produtos químicos e a etapa 2 consistiu na separação sólido-líquido, onde se deu a separação de pequenos resíduos sólidos de cristais valiosos que continham Na e S. Neste estudo, verificou-se uma remoção de 60-70% de K e deu-se a recuperação de 80% de sódio, 70% de Cl e 80% de sulfatos (Kinnarinen et al., 2018).

A utilização de cinzas depende da sua composição e a eficiência de combustão que lhes deu origem. As cinzas que apresentam uma grande quantidade de resíduo carbonoso são utilizadas para adsorção enquanto as cinzas mais oxidadas são mais utilizadas para precipitação química (MacEdo et al., 2008).

1.5.2.2. Pré-tratamento por eletrocoagulação

O uso da eletrocoagulação como tratamento de águas contaminadas tem ganho atenção nos últimos anos devido à sua eficácia no tratamento de diversos poluentes mais difíceis de remover. Este tipo de tratamento tem-se verificado bastante eficaz na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Usualmente, os sistemas de tratamento de águas residuais, compreendem-se entre três categorias: tratamento biológico, físico/químico. Contudo, o desenvolvimento de novas tecnologias, tem surgido de forma a que sejam encontradas formas mais eficazes e mais económicas para a remoção dos contaminantes presentes nas águas residuais. Nas ultimas décadas, o tratamento de águas residuais através da eletroquímica, tem vindo a ganhar força, pois trata-se de uma forma de tratamento ambientalmente sustentável, pois produz pouca quantidade de lama e não requer adição de químicos (Moussa et al., 2017).

O tratamento por eletrocoagulação baseia-se no mesmo sistema de coagulação/floculação. Ambos os sistemas se baseiam na desestabilização das partículas presentes nas águas residuais com base na neutralização de forças repulsivas. Quando as forças repulsivas são neutralizadas, as partículas suspensas, formam partículas maiores, que posteriormente sedimentam e assim facilita-se a separação destas da água. A vantagem principal da eletrocoagulação em relação à coagulação/floculação é que nesta última, são usados químicos, como sais de metais ou polieletrólitos enquanto na primeira, os coagulantes são gerados *in situ* pela oxidação eletrolítica de um ânodo, o que corresponde a uma produção muito menor de lamas. (Moussa et al., 2017).

No processo de eletrocoagulação é necessário entender-se o processo de eletrólise. O processo de eletrólise consiste na reação química que ocorre nos elétrodos em contacto com um eletrólito, por efeito de uma força externa. Onde temos o cátodo que recebe eletrões e onde ocorrem reações de redução e o ânodo que é o elétrodo onde são retirados eletrões e ocorrem reações de oxidação redução. Os principais tipos de reações do elétrodo podem ser(Gutiérrez, 2008)

- a) Transferência simples de um eletrão
- b) Deposição de metal
- c) Evolução de gás
- d) Corrosão do elétrodo
- e) Formação de um filme de óxido
- f) Transferência de um eletrão com reação química

Na figura 1.18 encontra-se representado o processo de eletrocoagulação

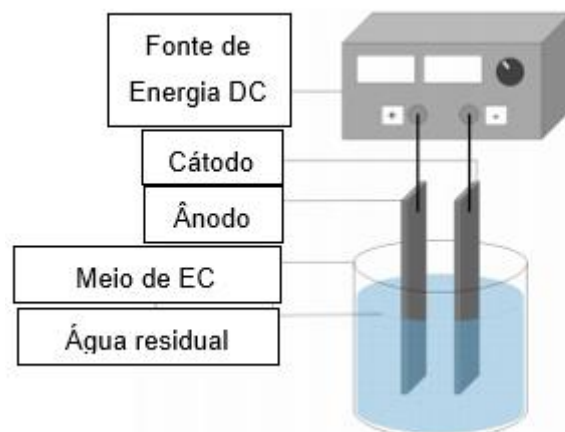


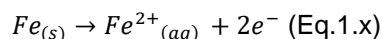
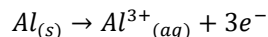
Figura 1.18: Esquema básico de uma electrocoagulação referencia

O equipamento de eletrocoagulação consiste então na presença de dois elétrodos, do cátodo e do ânodo, alimentada por uma corrente DC. Estes elétrodos são colocados num depósito que possa conter água contaminada. Os elétrodos podem variar em forma, tamanho e número. Os metais que são mais utilizados, são o Alumínio e o Ferro, por serem económicos, amplamente disponíveis e não perigosos. O sistema de eletrocoagulação pode ser operado em lotes ou modos contínuos, tratando um volume

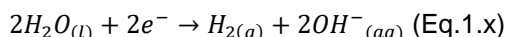
fixo de efluente residual. Os fluxos de íons metálicos do ânodo atuam como agente coagulante na ligação de contaminantes (Reilly et al., 2019).

As equações seguintes demonstram as reações eletroquímicas que se realizam no meio:

No ânodo:



No cátodo:



O potencial global de um reator onde ocorreu eletrocoagulação é calculado através da soma do potencial anódico (E_a), catódico (E_c), solução ($E_{\text{solução}}$) e perda. Onde o potencial de solução depende da condutividade (σ), distancia entre elétrodos (Δb) e densidade de corrente i_c . O potencial de perda é dependente das características da solução, geometria do eletrodo e pela forma como o reator é operado:

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a - E_{\text{solução}} - E_{\text{perda}}$$

$$E_{\text{solução}} = \frac{\Delta b i_c}{\sigma}$$

A eletrocoagulação é um processo que usa elétrodos consumíveis para fornecer íões à solução, permitindo assim que os contaminantes suspensos e dissolvidos formem aglomerados. A coagulação dos íões é produzida em três diferentes estágios. O estágio I, consiste na formação de coagulantes pela oxidação eletrolítica, através “de um eletrodo sacrificado”. O estágio II consiste na desestabilização dos contaminantes, partículas em suspensão e separação de emulsões. O estágio III consiste na agregação dos estágios anteriores para a formação de flocos. O tratamento dos contaminantes é remediado tanto através de reações químicas e precipitação ou pela junção de material coloidal gerado pela corrosão do eletrodo (PUC, 2014).

No esquema seguinte de eletrocoagulação estão representados os íões metálicos produzidos pela dissolução do ânodo onde são hidrolisados e polimerizados em água resultando numa série de hidrolisados polinucleares. Estes hidróxidos apresentam uma alta capacidade de adsorção como floculantes. Simultaneamente, dá-se a formação de bolhas que são produzidas no cátodo. À medida que sobem à superfície, podem aderir contaminantes como partículas coloidais e emulsões. Fazendo com que os contaminantes flutuem para a superfície da água, onde podem ser removidos. As bolhas produzidas no processo de eletrólise são muito menores do que as produzidas em sistemas convencionais. A corrente elétrica faz com que algumas substâncias orgânicas sejam oxidadas em substâncias de menor peso molecular, ou diretamente oxidadas em CO_2 e H_2O . O hidrogénio produzido

pelo cátodo também possui uma forte capacidade de redução e pode degradar os poluentes através de um processo de redução (Liu et al., 2019).

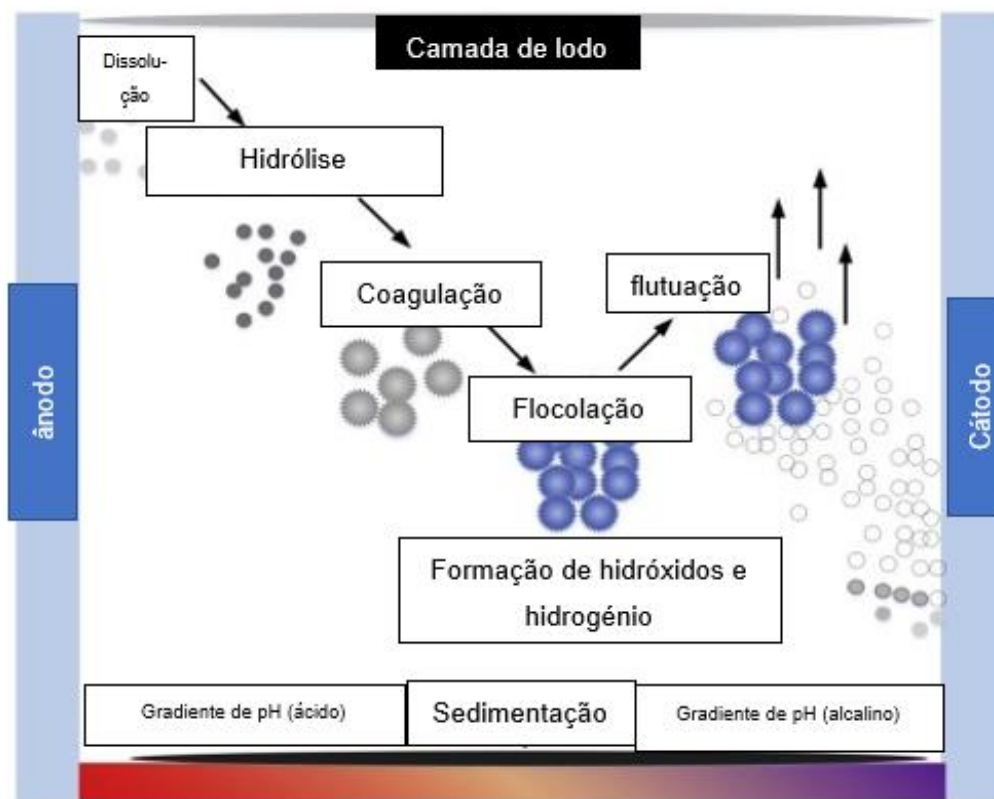


Figura 1.19: Esquema das reações eletroquímicas (PUC, 2014)

O pH na eletrocoagulação desempenha um papel muito importante para a compreensão do mecanismo do tratamento. O aumento do pH ao longo do tratamento é indicador de presença de hidrogênio no cátodo. Este fenômeno ocorre devido à transferência de CO_2 e adicionalmente, a troca de OH^- em $\text{Al}(\text{OH})_3$ com alguns aniões como o Cl^- e SO_4 . O aumento do pH aumenta devido às atividades dominantes do cátodo. À medida que se dá o aumento do pH durante a eletrocoagulação a condutividade vai diminuindo (Harinarayanan Nampoothiri et al., 2016).

A figura seguinte demonstra o valor de pH antes da eletrocoagulação e o valor após o tratamento por eletrocoagulação nas várias experiências. Verifica-se que em todas as experiências efetuadas, o pH antes da eletrocoagulação era inferior ao valor de pH após a eletrocoagulação.

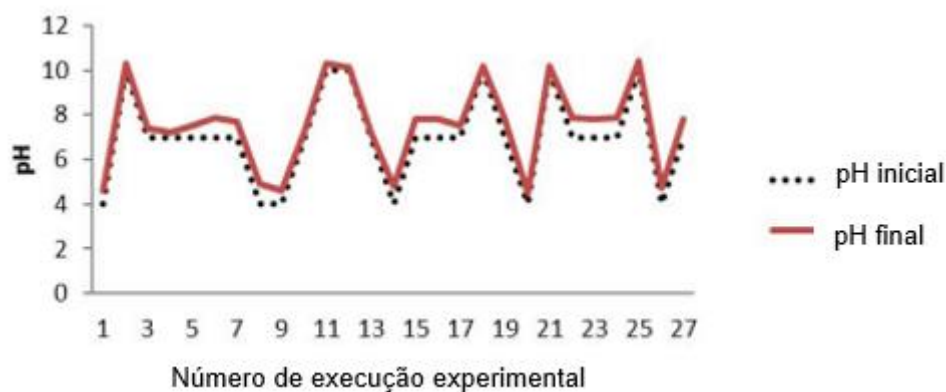


Figura 1.20: Variação de pH antes e depois do processo de electrocoagulação(Harinarayanan Nampoothiri et al., 2016).

Eletrcoagulação em lixiviados de aterro

Ilhan e Kurt (2008) avaliaram o tratamento de lixiviado de aterro através de eletrcoagulação. Primeiramente comparou-se o processo de eletrcoagulação com a coagulação química no processo de remoção de CQO. Verificou-se que com a mesma densidade de corrente, 348 A/m^2 mostraram que o processo de eletrcoagulação tem um desempenho superior em relação ao da coagulação química. Verificou-se também que a eficiência de remoção depende de variados fatores, tais como o pH, temperatura e material do eletrodo, verificou-se que um eletrodo de alumínio apresenta uma taxa de remoção de CQO de 56% enquanto o de ferro, apresentou uma taxa de remoção de 35%. Com este estudo também se verificou que a eletrcoagulação é um bom complemento para as restantes fases de tratamento de águas residuais(Ilhan et al., 2008).

Li e Song também fizeram outros estudos relacionados com a eletrcoagulação, avaliando assim as taxas de remoção de Azoto amoniacal e CQO. Neste estudo concluiu-se também que o processo de eletrcoagulação pode servir como pré-tratamento de lixiviado de aterro. Com uma densidade de corrente de $4,96 \text{ mA/cm}^2$, concentração de Cl de 2319 mg/L e tempo de operação de 90 minutos, eletrodo de Ferro, as maiores eficiências de remoção verificadas de CQO e $\text{NH}_3\text{-N}$ foi de 49,8% e 38,6% respetivamente(Li et al., 2011).

Em 2017, Huda, et al., também estudaram o efeito da eletrcoagulação em lixiviados de aterro. Neste estudo utilizaram-se eletrodos de Ferro como ânodo e como cátodo. Estudou-se o efeito da distância entre eletrodos, o pH inicial, observou-se a remoção de cor bem como a redução de CQO. As condições iniciais utilizadas foram: distância entre eletrodos foi de 1,16 cm, concentração de eletrólitos (NaCl): $2,00 \text{ g/L}$. O processo pode remover até 82,7% de cor e 45,1% de CQO, concluindo-se assim também que este processo contribui positivamente para a remoção de cor e CQO (Huda et al., 2017).

De acordo com Ricordel e Djelal, efetuou-se um ensaio com eletrcoagulação para tratamento de lixiviado de aterro. Os parâmetros foram: uma densidade de corrente de $23\text{-}95 \text{ A/m}^2$, distancia entre eletrodos foi de 2 a 4cm. A natureza do cátodo foi variada para se verificar qual seria mais adequado para a situação, tendo sido escolhido o cátodo de alumínio. Após 135 minutos, conseguiu-se obter a

concentração desejada de CQO, com as seguintes condições: densidade de corrente 95 A/m², 2 cm de espaço entre elétrodos. Obteve-se uma redução de cor de 80% e deu-se uma redução 40% de nitratos (Ricordel and Djelal, 2014).

1.5.2.2. Tratamento de lixiviado de aterro por bioremediação com microalgas

A aplicação de microalgas na remediação de lixiviado de aterro tem vindo a ganhar atenção ao longo do tempo, por se tornar uma boa alternativa para a remediação de lixiviado de aterro. Como já foi referido anteriormente, o lixiviado de aterro apresenta uma composição muito irregular e por isso torna-se um desafio conseguir a remoção eficaz dos seus principais poluentes, daí o uso de microalgas pode ser uma boa alternativa.

Segundo Paskuliakova e colaboradores, a remediação de lixiviado de aterro através de microalgas é possível, desde que estas apresentem tolerância à amónia e que se dê uma diluição prévia e a razão N:P molecular seja ajustada. Neste estudo foi analisado o comportamento das microalgas *Chlamydomonas sp.* em diferentes tipos de lixiviados. Realizou-se uma diluição de forma a que se desse uma diluição de nitrogénio amoniacal na faixa dos 30 a 220 mg.L⁻¹. Verificou-se que o crescimento destas microalgas variava conforme o a composição do lixiviado de aterro e não apenas da sua diluição. Verificou-se, então, uma redução do azoto presente na amónia entre 70% e 100% onde se deu um crescimento saudável das microalgas (Paskuliakova et al., 2018).

Outro estudo realizado por Nair e seus colaboradores, utilizou a *Chlorella pyrenoidosa*, sob diferentes concentrações de CO₂. Tendo-se concluído que a maior produtividade se obteve com uma concentração de 10% de CO₂. Observaram-se taxas de remoção de CQO de 91%, NT de 86%, 90% de NH₄-N e 96% de fosfatos. Para além das taxas de remoção, utilizou-se 0,26 g.L⁻¹ de CO₂ para produzir 2,9 g.L⁻¹ de biomassa. Com este estudo concluiu-se que o uso de microalgas é um tratamento sustentável, pois os nutrientes residuais foram consumidos pelas microalgas para a produção de biomassa proporcionando riscos ambientais mínimos (Abhilash T Nair et al., 2019).

O uso de lixiviado de aterro foi estudado por Tagliaferro como fonte de nutrientes para as microalgas *Chlorella minutissima* no cultivo mixotrófico num fotobiorreator contínuo promovendo assim a biorremediação de lixiviados. Os efeitos de diferentes concentrações de lixiviados foram avaliados para o crescimento de microalgas, composição da biomassa e remoção de compostos orgânicos, nitratos e metais do meio. O aumento da concentração de 5 para 10% no meio causou a redução de quantidade de lípidos, aumentou a quantidade de carboidratos sem efeito no conteúdo de proteínas. Verificou-se que a produtividade máxima de biomassa, lípidos, carboidratos e proteínas foi 232 (7,5% da concentração de lixiviados); 96,7 (5% da concentração dos lixiviados); 33,4 (10% da concentração de lixiviados); 47,1 (7,5% da concentração de lixiviados). Os valores máximos obtidos para a redução de CQO, remoção de compostos orgânicos totais e nitrato inorgânico do lixiviado de aterro durante o cultivo em estado estacionário foi de 92,8% (7,5% da concentração de lixiviados), 90,5% (7,5% da concentração de lixiviados) e 100% (5% da concentração de lixiviados), respetivamente (Tagliaferro et al., 2019).

Capítulo 2 – Materiais e métodos

2.1. Matérias-primas

2.1.1. Lixiviado de aterro

O lixiviado de aterro utilizado neste estudo teve origem na Associação de Gestão e Tratamento dos Lixos do Médio Tejo (Resitejo. S.A.). Trata-se de uma associação sem fins lucrativos, constituída a 9 de agosto de 1996, com a missão de gerir e tratar os resíduos sólidos urbanos produzidos em 10 municípios: Alcanena, Chamusca, Constância, Entroncamento, Ferreira do Zêzere, Golegã, Santarém, Tomar, Torres Novas e Vila Nova da Barquinha. As amostras foram recolhidas em outubro de 2016 para um depósito de 20 L e armazenados à temperatura de 4 °C.

2.1.2. Microalgas

As espécies utilizadas no presente estudo foram *Chlorella protothecoides* (UTEX # 25 - INETI, LNEG_UB, Portugal) e *Chlorella vulgaris* (INETI 58, LNEG_UB, Portugal). Antes de se proceder à inoculação, as microalgas foram cultivadas em reatores de 1 L, a 25 °C em meio *Chorella*.

2.1.3. Cinzas de biomassa

A amostra de cinzas utilizada nesta experiência foi fornecida pela Prélis cerâmicas Lda. E é um subproduto da combustão da biomassa florestal em fornos cerâmicos. As principais características químicas das cinzas de fundo estão representadas na seguinte tabela

Tabela 2.1 Caracterização de cinzas inferiores

Parâmetro Distribuição granulométrica %, m/m)	Valor
> 500 μm	75,2 ($\pm 0,2$)
< 500 μm > 425 μm	6,6 ($\pm 0,7$)
< 425 μm > 250 μm	6,3 ($\pm 1,3$)
< 250 μm > 125 μm	6,5 ($\pm 0,3$)
< 125 μm > 100 μm	4,2 ($\pm 0,1$)
< 100 μm > 50 μm	1,1 ($\pm 0,2$)
pH	13, 2 ($\pm 0,3$)
<i>Composição mineral (% , m/m)</i>	
2O ₃	3,97 ($\pm 0,4$)
BaO	0,163 ($\pm 0,2$)
CaO	65,9 ($\pm 0,2$)
Cl	11,5 ($\pm 0,4$)
Cr ₂ O ₃	0, 679 ($\pm 0,6$)
CuO	0, 582 ($\pm 0,3$)
Fe ₂ O ₃	2,28 ($\pm 0,3$)
K ₂ O	1,180 ($\pm 0,30$)
MgO	3,16 ($\pm 0,2$)
MnO	0,17 ($\pm 0,8$)
Na ₂ O	0,556 ($\pm 0,1$)
P ₂ O ₅	0,765 ($\pm 0,1$)
SO ₃	0,915 ($\pm 0,1$)
SiO ₂	6,59 ($\pm 0,6$)
SrO	0, 855 ($\pm 0,1$)
TiO ₂	2,52 (0,6)
ZnO	0, 883 ($\pm 0,1$)

2.2. Caracterização do lixiviado de aterro

Para fins de caracterização físico-química do lixiviado de aterro, realizou-se um conjunto de métodos para a determinação dos seguintes parâmetros: densidade ótica (540nm), pH, teor de sólidos (totais, fixos, voláteis e suspensos), carência química de oxigênio, carência bioquímica de oxigênio em 5 dias, azoto total e fósforo total.

2.2.1. Determinação da densidade ótica a 540nm (DO_{540nm})

Para a determinação da densidade ótica, recolheu-se cerca de 3 mL de amostra de lixiviado bruto para uma cuvette de vidro procedendo-se à leitura da mesma no espectrofotômetro, efetuando-se uma diluição de 1:2 (Pharmacia Novaspec® Rapid) a 540 nm. Este comprimento de onda foi selecionado dado que corresponde a um dos comprimentos de onda de absorção máximos da clorofila, uma forma expedita de monitorizar o crescimento das microalgas (Alberto Silveira, 2015).

2.2.2. Determinação do pH

Para a determinação do pH foi utilizado um medidor de pH (pHscan 30), sendo necessário efetuar uma calibração com duas soluções-tampão pH 4 e 7. Após a calibração, mergulhou-se o eletrodo na amostra num copo de vidro com um agitador magnético, procedendo-se à sua leitura.

2.2.3 Determinação de teor de sólidos

A determinação do teor de sólidos totais (método 2540B), voláteis e fixos (método 2540E) e suspensos (método 2540D) foi adaptada a partir do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA 1985). Todos os ensaios descritos foram realizados em triplicado.

2.2.3.1 Sólidos Totais (ST)

Para a determinação do teor de sólidos totais, em primeiro lugar, efetuou-se o acondicionamento dos cadinhos de porcelana numa mufla (Nabertherm) a 550 °C durante 20 minutos. Posteriormente, retiraram-se os cadinhos para um exsiccador até temperatura ambiente, efetuando-se em seguida a sua pesagem na balança analítica (Mettler Toledo AB204-S). A cada cadinho foi adicionado um volume de 10 mL de amostra previamente homogeneizada e em seguida colocaram-se os cadinhos na placa de aquecimento até evaporação da amostra. Logo após a evaporação, colocaram-se os cadinhos na estufa (Memmert) à temperatura de 105 ± 2°C durante 1 hora. Após secagem, os cadinhos foram colocados no exsiccador até temperatura ambiente, efetuando-se em seguida a sua pesagem.

A Eq. 1 permite calcular o teor de sólidos totais presentes na amostra, ST (mg. L⁻¹):

$$ST \text{ (mg.L}^{-1}\text{)} = \left(\frac{m_2 - m_1}{v} \right) \times 1000 \text{ (Eq. 1)}$$

Onde,

m1 – massa do cadinho (mg)

m2 – massa do cadinho + amostra após estufa (mg)

v – volume de amostra (mL)

2.2.3.2. Sólidos Voláteis (SV)

Após determinação dos sólidos totais (secção 2.2.3.1), os cadinhos foram colocados na mufla a 550°C (Nabertherm) durante 20 minutos. Após este tempo, retiraram-se os cadinhos para um exsicador aguardando o seu arrefecimento até à temperatura ambiente, realizando-se posteriormente a sua pesagem.

A Eq. 2 permite calcular o teor de sólidos voláteis presentes na amostra, SV (mg. L⁻¹):

$$SV \text{ (mg.L}^{-1}\text{)} = \left(\frac{m_2 - m_1}{v} \right) \times 1000 \text{ (Eq.2)}$$

Onde,

m2 – massa do cadinho + amostra após estufa (mg)

m3 – massa do cadinho + amostra após mufla (mg)

v – volume de amostra (mL)

2.2.3.3. Sólidos Fixos (SF)

Os sólidos fixos, SF (mg. L⁻¹), foram determinados por diferença, de acordo com a Eq. 3:

$$SF \text{ (mg. L}^{-1}\text{)} = \left(\frac{m_3 - m_1}{v} \right) \times 1000 \text{ (Eq.3)}$$

Onde,

m1 – massa do cadinho (mg)

m3 – massa do cadinho + amostra após mufla (mg)

v – volume de amostra (mL)

2.2.3.4. Sólidos Suspensos Totais (SST)

Para a determinação do teor de sólidos suspensos totais foi efetuada uma filtração sob vácuo utilizando filtros de fibra de vidro de 47 mm (Prat Dumas). Previamente, todos filtros foram colocados em caixas de Petri e sujeitos a secagem na estufa (Memmert) durante 1 hora, efetuando-se a pesagem dos mesmos após alcançarem a temperatura ambiente. Posteriormente, filtrou-se um volume adequado de amostra através de um sistema de filtração a vácuo. Após filtração, os filtros foram colocados em estufa à temperatura de $105 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 1 hora, sendo em seguida colocados num exsiccador até à temperatura ambiente e posteriormente pesados.

A Eq. 4 permite calcular o teor de sólidos suspensos totais presentes na amostra, SST (mg. L^{-1}):

$$\text{SST (mg. L}^{-1}\text{)} = \left(\frac{m_2 - m_1}{v} \right) \times 1000 \text{ (Eq. 4)}$$

Onde,

m_1 – massa do filtro (mg)

m_2 – massa do filtro + amostra após estufa (mg)

v – volume de amostra (mL)

2.2.4. Determinação da carência química de oxigénio

Para a quantificação da carência química de oxigénio (CQO) foi aplicada uma adaptação do método 5220B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA 1985). Todos os ensaios descritos foram realizados em duplicado.

Primeiramente, pipetou-se um volume adequado de amostra para um tubo de digestão perfazendo com água destilada até um volume final de 20 mL. Em seguida adicionaram-se 10 mL de solução de dicromato de potássio 0,25 M (Panreac) e $\frac{1}{4}$ de espátula de sulfato de mercúrio (Panreac). Posteriormente, levou-se o tubo para um banho frio e adicionaram-se 30 mL de ácido sulfúrico (Fisher Chemical >95%). Paralelamente, preparou-se um ensaio em branco, no qual a amostra é substituída por água destilada. Seguidamente, acoplou-se um condensador ao tubo, sendo este último colocado no digestor à temperatura de $160 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 110 minutos. Após digestão e arrefecimento, as amostras foram vertidas para Erlenmeyers adicionando-se água destilada até um volume final de 150 mL. As amostras foram tituladas com sulfato ferroso amoniacal (0,25 M, Panreac), adicionando previamente 3 gotas de ferroína.

O valor de CQO foi determinado de acordo com a Eq. 5:

$$\text{CQO (mg O}_2\text{ .L}^{-1}\text{)} = \frac{8000 \times (v_0 - v_1) \times M}{v} \quad \text{v (Eq. 5)}$$

Onde,

v_0 – volume de solução titulante gasta na titulação do branco (mL)

v_1 – volume de solução titulante gasta na titulação da amostra (mL)

M – Molaridade da solução titulante (M)

8000 – peso miliequivalente de oxigênio x 1000 mL.L⁻¹

2.2.5. Determinação da carência bioquímica de oxigênio em 5 dias

Para a determinação da carência bioquímica de oxigênio (CBO₅) foi utilizada a metodologia descrita no manual dos respirômetros Oxitop™. Esta metodologia descreve um método manométrico, no qual os ensaios da CBO com um período 5 dias, ocorrem num sistema incubado a 20 °C em frascos escuros contendo agitadores magnéticos e onde são acoplados sensores eletrônicos Oxitop. Todos os ensaios descritos foram realizados em duplicado.

Em frascos apropriados colocaram-se volumes de amostra determinados de acordo com os valores obtidos de CQO (secção 2.2.4), como descrito na tabela 2.1.

Tabela 2.2 - Valores utilizados para a determinação de CBO₅ na metodologia utilizada neste trabalho

Intervalo de medição CQO (mgO₂.L⁻¹)	Volume de amostra a utilizar para CBO₅ (mL)	Fator
0-40	432	1
0-80	365	2
0-200	250	5
0-400	164	10
0-800	97	20
0-2000	43,5	50
0-4000	27,5	100

Seguidamente, pipetou-se para cada frasco, solução tampão de fosfatos (A), solução de sulfato de magnésio heptahidratado (B), solução de cloreto de cálcio (C) e solução de cloreto de ferro III (D). Por fim, colocaram-se tubos de borracha no colo do frasco, adicionando 0,21 g de hidróxido de sódio (JMS, Ltd. 98,5%) e colocando os sensores OxiTop. Posteriormente, os frascos foram colocados num agitador magnético, em câmara escura, a 20°C durante 5 dias. Ao fim deste tempo efetuou-se a leitura dos sensores e calculou-se o valor de CBO₅, multiplicando o valor mais elevado obtido no sensor pelo fator correspondente da tabela 2.1.

2.2.6. Determinação do teor de azoto Kjeldahl

2.2.6.1. Digestão da amostra

Num tubo de digestão adicionou-se 25 mL de amostra, 10 mL de ácido sulfúrico (Fisher Chemical >95%) e uma espátula de mistura catalisadora (Se + K₂SO₄). O tubo foi colocado no digestor à temperatura de 360 °C. A digestão considerou-se terminada quando a solução ficou incolor. Posteriormente, o digerido foi vertido para um balão de 100 mL, lavando o tubo de digestão com água ultra-pura (MilliQ) e perfazendo o volume do balão. Seguidamente o digerido foi filtrado para um frasco de plástico e conservado a 4°C (Federation, 2018)

2.2.6.2. Destilação da amostra

Primeiramente, pipetou-se para um tubo de destilação Kjeldahl um volume apropriado do digerido, perfazendo-se a 100 mL com água ultra-pura. De seguida, adicionou-se fenolftaleína e hidróxido de sódio 6 N (LabKem) até a cor permanecer rosa (pH > 8). Paralelamente, pipetou-se 50 mL de solução de ácido bórico (20g.L⁻¹, Panreac) para um Erlenmeyer de 250 mL e juntou-se 0,5 mL de solução indicadora de ácido bórico.

Logo após esta preparação, colocou-se o tubo de destilação e o Erlenmeyer no destilador (Kjeltec System 1002), de forma a proceder à destilação da amostra contida no tubo. A amostra é destilada e recondensa no Erlenmeyer, sendo que os iões amónio reagem com o ácido bórico alterando a cor da solução no Erlenmeyer de roxo para verde. Seguidamente, o destilado contido no Erlenmeyer foi titulado com ácido sulfúrico 0,02 N. O teor de azoto Kjeldahl (azoto amoniacal + azoto orgânico) é determinado através da Eq. 6:

$$\text{Azoto Kjeldahl (mg N.L}^{-1}\text{)} = v1 \times c \times M \times 1000 \times \left(\frac{v_b}{v_a \times v_e} \right) \text{ (Eq. 6)}$$

Onde,

v1 – volume de ácido sulfúrico gasto na titulação do destilado (mL)

c – título da solução titulante de ácido sulfúrico

M – massa atômica relativa do azoto (≈ 14)

v_a – volume de amostra usada na destilação (mL)

v_b – volume do balão volumétrico utilizado na digestão (mL)

v_e – volume de amostra usada na digestão (mL)

2.3. Pré-tratamento físico-químico do lixiviado de aterro

2.3.1. Preparação dos ensaios para as diferentes condições de pré-tratamento

De forma a avaliar o potencial de pré-tratamentos físicos-químicos no aumento da eficácia da biorremediação, realizaram-se três tipos de pré-tratamentos ao lixiviado de aterro em estudo, de forma a reduzir as concentrações finais de certos contaminantes. Os pré-tratamentos testados consistiram em: utilizar cinzas de biomassa como agente precipitante, realizar diluições ao lixiviado de aterro, e testar um sistema de eletrocoagulação.

2.3.1.1. Pré-tratamento do lixiviado de aterro com cinzas de biomassa

O procedimento experimental deste pré-tratamento consistiu na pesagem de 160 g de cinzas de biomassa (descritas na secção 2.1.3) que seguidamente foram introduzidas num Erlenmeyer de 1000 mL adicionando-se posteriormente 1 L de lixiviado de aterro. Este procedimento foi realizado em triplicado. Colocaram-se bombas de ar (Sea Star HX-106A) ligadas a tubos, que permitiram o borbulhamento (agitação) dos três Erlenmeyers. A duração do pré-tratamento foi de 24 h, tendo sido adicionados 5 mL de NaOH (6N, LabKem)

2.3.1.2. Pré-tratamento do lixiviado de aterro através de diluição

Para a realização deste pré-tratamento, foram estudadas diversas condições de diluição, ou seja, procedeu-se a uma diluição do lixiviado de aterro com H₂O em proporções de 1:2, 1:5 e 1:10, de forma a tornar o lixiviado de aterro mais translúcido. Após a verificação das várias condições, procedeu-se a aplicação de uma diluição na proporção de 1:10, nos ensaios de biorremediação subsequentes.

2.3.1.3. Pré-tratamento do lixiviado de aterro através de eletrocoagulação

Para a realização deste pré-tratamento procedeu-se à técnica eletrocoagulação utilizando cinzas de biomassa (como eletrólito). Para este efeito, pesaram-se 2,5 g de cinzas de biomassa e adicionou-se 50 mL de lixiviado de aterro num copo de vidro. A fonte de alimentação digital DC com 27,4 V e 0 a 5 A foi usada para fornecer uma corrente elétrica regulada.

Cada ensaio de eletrocoagulação consistiu na aplicação de 2 elétrodos de ferro de 77 mm, mergulhados no reator eletroquímico a uma profundidade de 87 mm, com uma distância entre elétrodos de 2 cm. Para todos os ensaios foi utilizada agitação magnética de 200 rpm, e tempos de ensaio de 10 min., sendo que a temperatura do sistema foi medida sempre no início e no fim de cada ensaio, e a densidade de corrente foi verificada a cada minuto em todos os ensaios. Na Figura 2.1 é apresentado o esquema de eletrocoagulação utilizado.

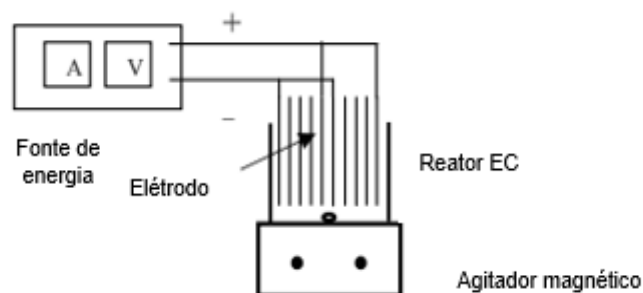


Figura 2.1 – Representação esquemática do sistema de eletrocoagulação utilizado neste trabalho.

2.3.2 Caracterização do lixiviado de aterro após pré-tratamentos

O lixiviado pré-tratado foi caracterização relativamente a OD_{540nm} (secção 2.2.1), pH (secção 2.2.2), teor de sólidos (secção 2.2.3), CQO (secção 2.2.4) e azoto Kjeldahl (secção 2.2.6).

2.4. Bioremediação do lixiviado pré-tratado com as microalgas *Chlorella protothecoides* e *Chlorella vulgaris*

No seguimento da primeira fase dos pré-tratamentos anteriormente descritos, iniciou-se a etapa de biorremediação do lixiviado de aterro. Procedeu-se à esterilização de todo o material em autoclave (Darlab K-400) à temperatura de 120° C durante 30 minutos.

Utilizaram-se Erlenmeyers de 1000 mL de capacidade, nos quais foram introduzidas pipetas ligadas por um tubo de silicone a bombas de ar (Sea Star HX-160A), para permitir a agitação do meio de crescimento das microalgas por borbulhamento de ar.

De modo a que os reatores não sofressem contaminações externas, foram inseridos no topo dos Erlenmeyers pedaços de algodão hidrofóbico enrolado em gaze. Os reatores foram colocados num local fechado, sob condições de temperatura ambiente, com a presença de luz artificial, através de lâmpadas fluorescentes de 5000 lux de intensidade, estando programadas para funcionar em ciclos de 12 h. Na Figura 2.2 é apresentado um esquema dos reatores e da sua disposição:

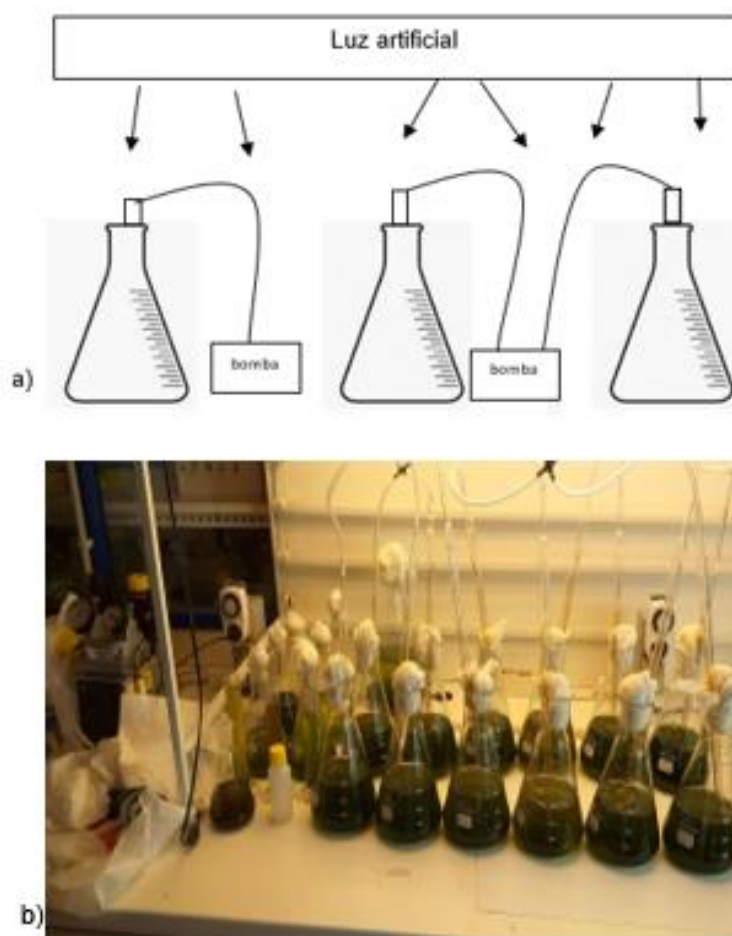


Figura 2.2 - Esquema representativo da disposição dos reatores, b) Representação fotográfica dos reatores.

2.4. Ensaios realizados a partir dos diferentes tipos de pré-tratamentos

Na tabela 2.3 encontra-se descrito o desenho experimental para os diversos ensaios de biorremediação realizados neste trabalho.

Tabela 2.3 - Diferentes ensaios realizados

Ensaio	Concentração de inóculo	Concentração de lixiviado de aterro
Ensaio 1 Sistema descontinuo	100 mL inóculo <i>C.protothecoides</i>	800mL de lixiviado de aterro pré-tratado com cinzas de biomassa realizado em triplicado
	100 mL inóculo <i>C.vulgaris</i>	800mL de lixiviado de aterro pré-tratado com cinzas de biomassa realizado em triplicado
Ensaio 2 Sistema descontinuo	100 mL inóculo <i>C.protothecoides</i>	900 mL de lixiviado de aterro pré-tratado através da diluição 1:10 realizado em triplicado
	100 mL inóculo <i>C.vulgaris</i>	900mL de lixiviado de aterro pré-tratado através da diluição 1:10 realizado em triplicado
Ensaio 3 Sistema contínuo	100 mL inóculo <i>C.protothecoides</i>	900 mL de lixiviado de aterro pré-tratado através da diluição 1:10 + transferências dia sim dia não de 40, 60, 80mL nos três reatores
	100 mL inóculo <i>C.vulgaris</i>	900 mL de lixiviado de aterro pré-tratado através da diluição 1:10 + transferências dia sim dia não de 40, 60, 80mL nos três reatores
Ensaio 4 Sistema contínuo	100 mL inóculo <i>C.vulgaris</i> + 900mL de meio <i>chlorella</i>	Adição de 40mL de lixiviado de aterro pré-tratado através de eletrocoagulação mais cinzas de biomassa dia sim, dia não nos três reatores

2.4.1. Monitorização e produção da biomassa alga

Para a verificação do crescimento das microalgas, foram recolhidas alíquotas dos vários ensaios por forma a analisar a DO540 nm (secção 2.2.1) Além disto, foram realizadas recolhas semanais para a determinação de CQO e N kjeldahl (secções 2.2.4 e 2.2.6, respetivamente). No final de cada ensaio, realizou-se a determinação dos SST ou pesos secos (tal como descrito na secção 2.2.3.4).

Para a recolha de biomassa algal, os reatores foram deixados em repouso durante 24 h, para que a cultura se depositasse, sendo posteriormente realizada a sua centrifugação (Sigma 4K15) a 11000

rpm, à temperatura de 25° C durante 6 minutos. Procedeu-se então à separação da parte líquida da parte sólida (as microalgas) e de seguida colocaram-se as microalgas na estufa a cerca de 40 °C \pm 5 °C durante 24 h. O efluente tratado foi posteriormente armazenado em frascos de 1L para análise posterior.

2.4.2. Caracterização do lixiviado de aterro pré-tratado após biorremediação

Após todos os ensaios, foram efetuadas análises para determinação da OD540nm, pH, (ensaio 4), CQO, e azoto Kjeldahl, de acordo com os procedimentos descritos nas secções 2.2.1, 2.2.2, 2.2.4 e 2.2.6.

O lixiviado de aterro foi submetido a ensaios de eletrocoagulação e precipitação de forma a avaliar a eficácia destes tratamentos na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos antes de se proceder à biorremediação com microalgas. Estes pré-tratamentos visam sobretudo reduzir a presença de componentes com cor e componentes em suspensão que limitam a penetração de luz na coluna de água e podem, portanto, limitar o crescimento das microalgas.

A biorremediação com as microalgas *C. vulgaris* e *C. protothecoides* foi avaliada através de 4 ensaios de crescimento, dois em regime descontínuo e dois em regime semi-contínuo.

Em cada um destes ensaios pretendeu-se avaliar se a microalga apresentou capacidade de crescer no lixiviado em causa e se foi capaz de bioremediar este efluente.

3.1 – Pré-tratamentos do lixiviado

O lixiviado bruto foi sujeito a diferentes tratamentos antes de ser utilizado nos ensaios de bioremediação. O Tratamento 1 consistiu na adição de cinzas como agente promotor da coagulação e precipitação de contaminantes orgânicos e foi utilizado no Ensaio 1 de crescimento em regime descontínuo. O Tratamento 2 consistiu na diluição do lixiviado e foi utilizado nos Ensaios 2 e 3 de crescimento em regime descontínuo e semi-contínuo, respetivamente. Finalmente o Tratamento 3 associou a eletrocoagulação com elétrodos de ferro e a adição de cinzas de biomassa; o lixiviado sujeito ao tratamento 3 foi utilizado no Ensaio 4, em regime semi-contínuo.

3.1.1 – Otimização de parâmetros do tratamento 3: eletrocoagulação com adição de cinzas de biomassa

Para selecionar as condições ideais para o processo de eletrocoagulação, realizaram-se dois ensaios na presença de dois suplementos minerais: cinzas de biomassa e hidróxido de cálcio. A adição de suplementos minerais durante o processo de eletrocoagulação favorece a passagem de corrente na solução, aumentando a sua eficiência (Ezechi et al., 2015). A presença de iões metálicos divalentes ou trivalentes pode também contribuir para a formação de complexos com espécies (Xie et al., 2019). As cinzas de biomassa foram adicionadas em quantidades de 0 a 1,5 g enquanto o Ca(OH)_2 foi adicionado em quantidades de 0,25 a 0,5 g, a alíquotas de 50 mL, pois as cinzas contêm uma fração relativamente insolúvel em água. O processo foi avaliado medindo o pH, a absorvância a 540 nm, o pH final e as temperaturas inicial e final da solução (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 – Características do efluente após ensaios de electrocoagulação com eléctrodos de ferro, na presença de aditivos minerais, durante 5 min, com eléctrodos de ferro de 16 cm de comprimento e 1,5 mm de espessura.

Tipo de aditivo	Quantidade (g)	pH	Absorvância (540nm)	T. inicial (°C)	T. Final (°C)	Tensão (V)	Corrente inicial (A)	Corrente final (A)
s/ aditivo	0	8,9	1,532	12	35		1,26	1,62
Cinzas de Biomassa	0,5	8,9	1,429	14	35	27,6	0,79	0,9
	1	8,9	1,396	12	50		1,11	1,45
	1,5	8,8	1,455	15	42		0,92	1,17
	0,5	10,3	1,444	14	45		0,98	0,92
Ca(OH) ₂	0,5	10,7	1,316	15	44	27,4	0,98	1,06
	0,25	9,4	1,411	14	48		1,18	0,87
	0,25	9,4	1,571	15	59		1,36	1,53

Partindo de um lixiviado com Absorvância de 1,911 obtiveram-se lixiviados tratados com A(540) entre 1,316 e 1,571 e com temperaturas finais entre 35 e 59 °C. A corrente variou entre 0,79 e 1,62 para uma diferença de potencial de 27,4 a 27,6 V. A corrente deve ser elevada para que ocorram os processos oxidativos que promovem a coagulação, mas não deve atingir valores excessivos para evitar o sobreaquecimento da solução devido ao efeito de Joule associado à passagem de corrente (Kabdaşlı et al., 2012). O pH do lixiviado que apresenta um valor inicial de 6,0 aumenta para valores entre 8,9 e 10,7 em consequência da dissolução do hidróxido de cálcio e dos componentes minerais das cinzas com maior solubilidade em água. A corrente registada varia durante o ensaio porque varia também a área do eléctrodo sacrificial. De uma forma geral a redução da densidade ótica foi maior na presença dos aditivos minerais do que fazendo apenas a eletrocoagulação sem aditivos pelo que se decidiu testar a eletrocoagulação do lixiviado utilizando cinzas de biomassa numa concentração superior e num período mais longo. A seleção das cinzas relativamente ao hidróxido de cálcio relaciona-se com o facto de se tratar de um resíduo que pode ser obtido a custo zero.

Na figura 3.1 é apresentado o segundo ensaio de eletrocoagulação realizado com adição de cinzas de biomassa como aditivo. Efetuaram-se 6 testes de eletrocoagulação utilizando em cada um deles 50 mL de efluente, 2,5 g de cinzas de biomassa e aplicando eléctrodos de ferro de 16 cm de comprimento e 1,5 mm de espessura. Cada ensaio decorreu durante 10 minutos e registou-se a corrente ao longo do ensaio em intervalos de 1 minuto. (Figura 3.1)

3.1.1.1. Variação da corrente com o tempo

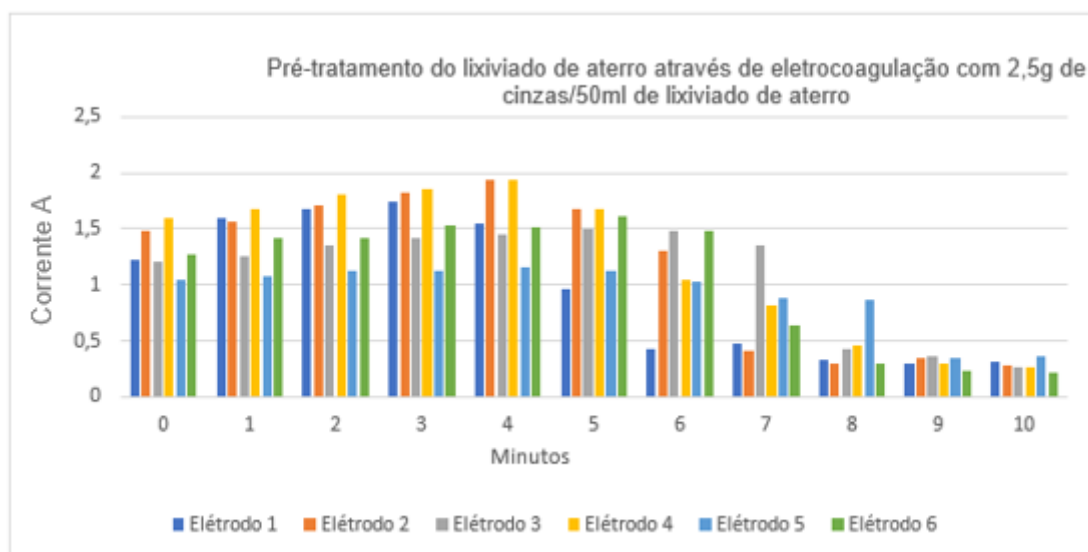


Figura 3.1 Variação da corrente (A) com o tempo (min) para o tratamento de eletrocoagulação

Após a observação da figura 3.1, verifica-se que dos 0 aos 4 minutos, há uma tendência geral para que a corrente aumente durante o tratamento até ao minuto 4. No minuto 1, verifica-se que a corrente está na generalidade entre 1 e 1,5 A, com mais proximidade de 1 A. No segundo minuto, verifica-se um ligeiro aumento de corrente, onde todos os eléttodos estão também, entre 1 e 1,5 A, mas desta vez mais próximos de 1,5A. No minuto 3, observa-se um comportamento semelhante, mas um ligeiro aumento de corrente, no quarto minuto, verifica-se o valor de corrente mais elevado de corrente entre todos os eléttodos. A partir dos 5 minutos verifica-se uma redução lenta até aos 7 minutos e a partir do oitavo minuto, dá-se uma redução brusca, da corrente, como resultado da diminuição da área superficial do eléttodo sacrificial. Por outro lado, as reações dos eléttodos são heterogéneas e realizam-se na região interfacial entre o eléttodo e o seio da solução, as espécies químicas presentes no lixiviado de aterro ao serem reduzidas ou oxidadas devem-se difundir a partir do seio até à superfície do eléttodo, antes que o processo de transferência do eletrão possa ocorrer na superfície. Nos extremos, as reações eletroquímicas são limitadas pela transferência de carga ou transferência de massa, o que é justificado pela redução de corrente no final devido à redução de massa no final do tratamento devido à precipitação e floculação. (PUC, 2014)

Na figura 3.2. é demonstrada a variação de cor e turbidez antes e depois do tratamento de cinzas mais eletrocoagulação.



Figura 3.2 – Aparência do lixiviado bruto e lixiviado tratado por eletrocoagulação na presença de cinzas.

Verifica-se, através da imagem acima que o lixiviado de aterro inicialmente apresentava uma cor muito escura e após o tratamento com eletrocoagulação mais cinzas de biomassa, obteve uma cor bastante mais clara, que é um fator desejável, para o tratamento seguinte, com a presença de microalgas, uma vez que para estas obterem um funcionamento ótimo, necessitam de um bom acesso à luz. (Bazdar et al., 2018)

3.1.1.2. Variação de temperatura

O aumento da temperatura da solução ocorre durante a eletrocoagulação, mas pretende-se que seja um efeito moderado para que não ocorra muita perda de energia dissipada sob a forma de calor. Na tabela 3.2., é demonstrada a variação de temperatura inicial e final do lixiviado de aterro nos ensaios de eletrocoagulação realizados na presença de cinzas de biomassa numa concentração de 2,5g / 50 mL.

Na tabela 3.2 está representada a temperatura inicial, temperatura final e diferença de temperatura com cada elétrodo utilizado

	T. inicial (°C)	T. Final (°C)	Diferença de temperatura
E1	11	42	31
E2	11	43	32
E3	12	44	32
E4	14	45	31
E5	15	45	30
E6	15	45	30

3.2 – Caracterização do lixiviado bruto e tratado

A composição e propriedades do lixiviado bruto e dos lixiviados tratados foram avaliadas através da determinação das concentrações de azoto total e fósforo total, carência química de oxigénio (CQO), absorvância a 540 nm e pH.

Tabela 3.2 A composição e propriedades do lixiviado bruto e dos lixiviados tratados.

	Lixiviado bruto	Lixiviado tratado 1	Lixiviado tratado 2	Lixiviado tratado 3
Tipo de pré- tratamento		Adição de Cinzas (160g/ L)	Diluição 1:10	Eletrocoagulação + Adição de Cinzas (50 g/L)
Ensaio onde foi utilizado		1	2 e 3	4
N total mg/L	867,1 ± 13	42,4 ± 0,4	86,7±13,4	711,25±2,5
P total mg/L	28,6 ± 10	389,6±2,7	2,866 ± 0,3	-
CQO mg O ₂ /L	4845 ± 57	1500±424	484,5 ± 5,5	2910±12
A (540)	1,911	0,205	0,524	0,488
pH	8,8	7,3*	8,0	6,0

*Após neutralização com H₂SO₄

Estes resultados serão também apresentados graficamente (Figuras 3.5 a 3.9) para ilustração da variação de cada parâmetro avaliado nos três tratamentos aplicados.

Na Figura 3.3 apresentam-se os valores finais de pH do lixiviado bruto e dos lixiviados tratados.

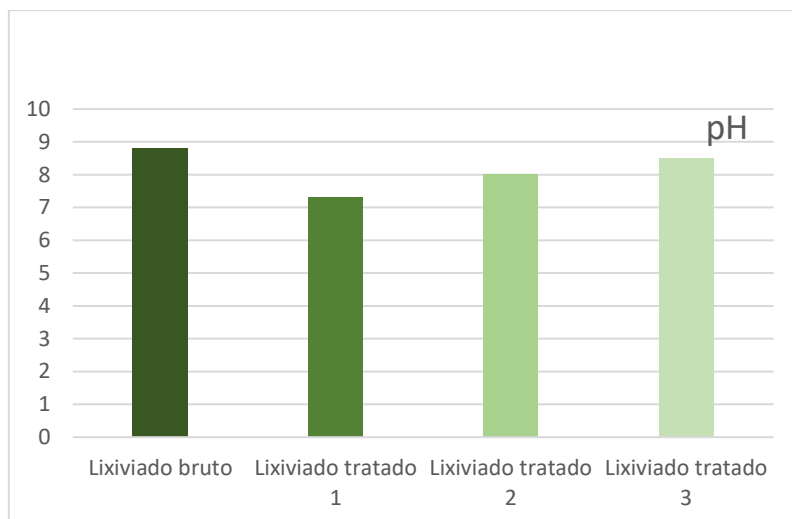


Figura 3.3 - pH inicial do lixiviado bruto, lixiviado tratado1, lixiviado tratado 2, lixiviado tratado 3

Na figura 3.3, observa-se o valor de pH no lixiviado bruto, lixiviado tratado 1, lixiviado tratado 2, e lixiviado tratado 3. Podemos verificar que os valores de pH, encontram-se acima de 7. O pH dos lixiviados bruto, diluído (Tratamento 2) ou tratado por eletrocoagulação na presença de cinzas (Tratamento 3) apresentaram valores iguais ou superiores a 8, ou seja, são efluentes alcalinos. O valor mais elevado (pH= 8,8) foi obtido para o lixiviado bruto, correspondendo à tendência de alcalinização dos lixiviados de aterro como resultado da diminuição da concentração de ácidos gordos voláteis livres que são utilizados pelas bactérias produtoras de metano(Hussein et al., 2019). No tratamento 1, (coagulação com cinzas de biomassa) o pH do efluente subiu até valores superiores a 11, pelo que houve necessidade de neutralizar uma parte dessas espécies básicas com H_2SO_4 , antes de se proceder à inoculação com microalgas. Desta forma garantiu-se que o valor inicial de pH fosse comparável para os diferentes ensaios de biorremediação. No tratamento 3 (eletrocoagulação + cinzas de biomassa), o pH final foi de 6,0, um valor comparável ao do lixiviado bruto. Esta consistência no valor de pH pode dever-se ao valor mais baixo de cinzas adicionado bem como a reações oxidativas envolvendo as espécies básicas (Harinarayanan Nampoothiri et al., 2016).

A variação da absorvância a 540 nm (Figura 3.4) permite avaliar indiretamente a presença de espécies que contribuem para a cor ou turvação dos lixiviados um parâmetro que interessa minimizar antes da inoculação das microalgas.

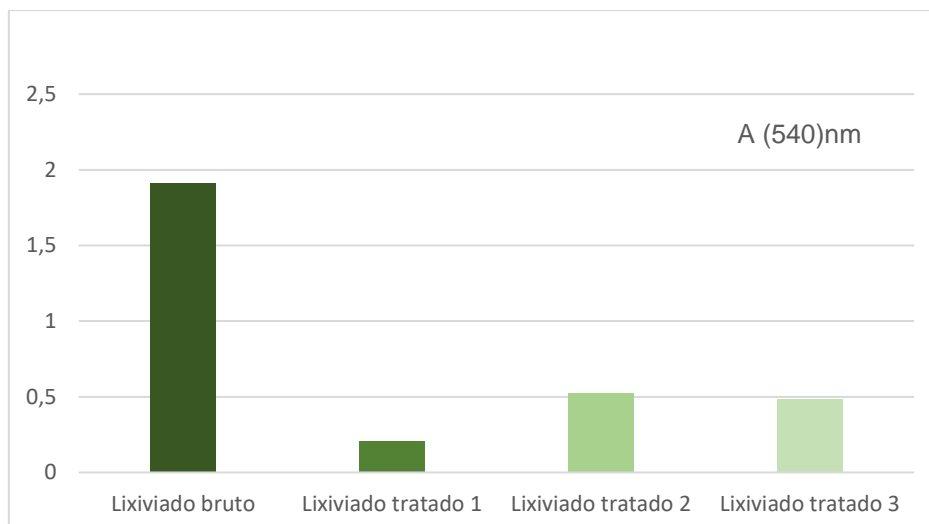


Figura 3.4 Absorvância a 540 nm de lixiviado bruto, Lixiviado tratado 1, Lixiviado tratado 2, Lixiviado tratado 3

Todos os tratamentos causaram uma redução significativa da A (540) o que se traduz num aumento significativo da permeabilidade à luz logo numa maior adequação ao processo de bioremediação.

O tratamento 1 permite a maior eliminação de material em suspensão ou compostos corados, mas requer a utilização de uma quantidade relativamente elevada de cinzas. Por outro lado, a eletrocoagulação + adição de cinzas (tratamento 3) produziu um lixiviado com uma A (540) comparável ao lixiviado diluído, logo o tratamento que apresenta uma melhor relação de eficiência e consumo de materiais ou energia é o tratamento 2. De notar, que a diluição poderá ser feita por recirculação do lixiviado após o pré-tratamento e a biorremediação com microalgas, lixiviado esse que apresentará valores de A (540) ainda mais baixos, aproximando-se dos valores de água.

A CQO dos diferentes lixiviados reflete a presença de contaminantes orgânicos e inorgânicos oxidáveis e representa-se na Figura 3.5 para os vários tratamentos efetuados.

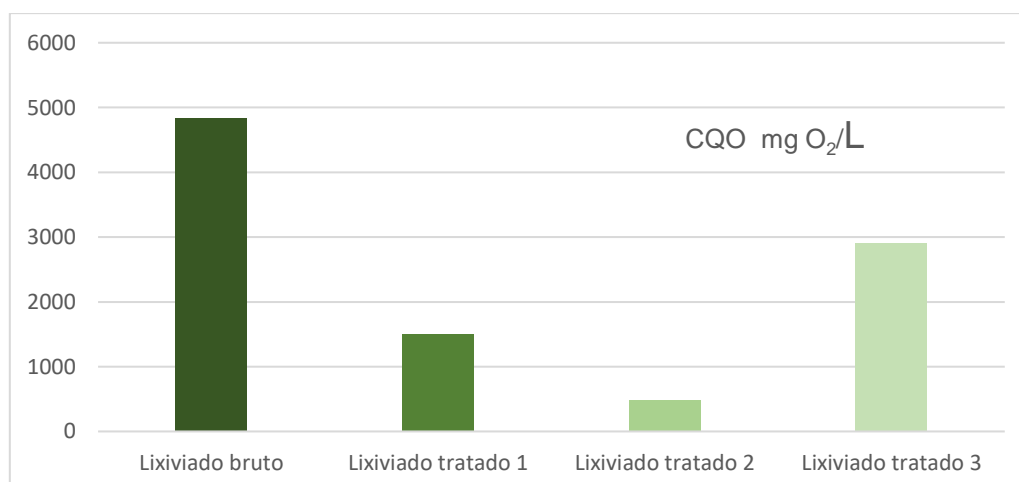


Figura 3.5 CQO inicial de Lixiviado bruto, lixiviado tratado 1, lixiviado tratado 2, lixiviado tratado 3

A diminuição mais acentuada da CQO foi registrada para o tratamento 2 (diluição 1:10) atingindo valores inferiores a 1000 mg/L, compatíveis com a descarga em coletor (Raquel et al., 2011).

Os tratamentos 1 e 3 que envolvem o contacto com um aditivo mineral não atingiram valores tão reduzidos de CQO devido à persistência de espécies em solução, bem como à dissolução de componentes minerais das cinzas.

A maior eficiência do tratamento 1 relativamente ao tratamento 3, na remediação da CQO, sugere que o efeito predominante que condiciona a CQO é a persistência de analitos em solução e não a solubilização de cinzas uma vez que o tratamento 3 utiliza uma concentração de cinzas inferior à utilizada no tratamento 1,

O fósforo é um dos elementos presentes em lixiviados de aterro, integrado em diversas espécies orgânicas e inorgânicas e constitui um nutriente para microrganismos utilizados em tratamentos biológicos de efluentes. Assim é relevante avaliar a sua concentração no lixiviado bruto bem como nos lixiviados tratados de forma a conhecer a disponibilidade deste elemento no início dos ensaios de biorremediação (Figura 3.6).

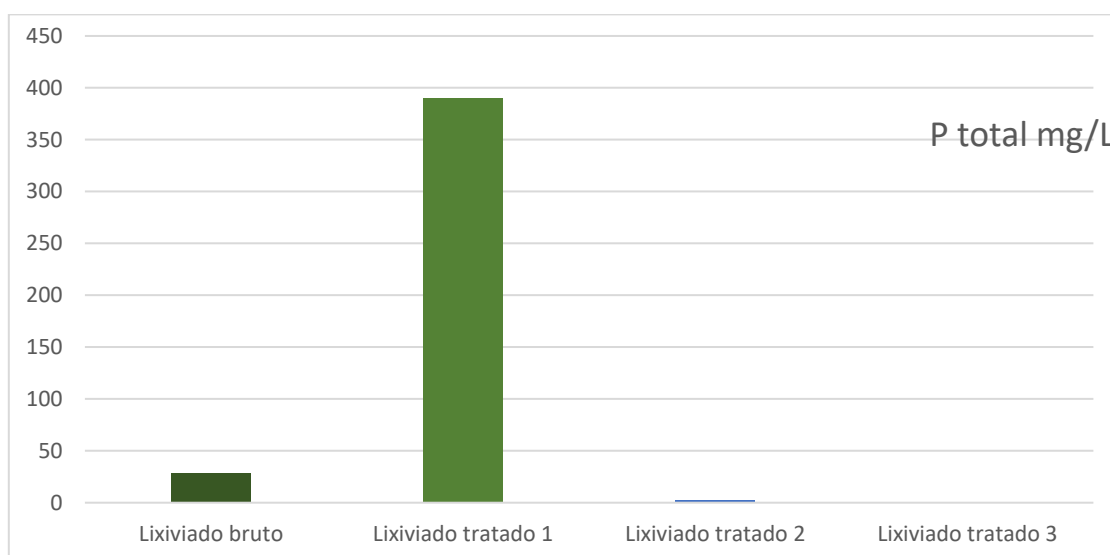


Figura 3.6 Quantidade de P no lixiviado bruto, lixiviado tratado 1, lixiviado tratado 2 e lixiviado tratado 3

O lixiviado bruto apresenta concentrações residuais de fósforo (28,6 mg/L) que ainda são reduzidas nos tratamentos 2 e 3, obtendo-se valores vestigiais deste elemento nos correspondentes lixiviados tratados. No caso do lixiviado tratado 1 que corresponde ao tratamento com cinzas de biomassa, observou-se um aumento significativo da concentração de fósforo dissolvido o que pode ser vantajoso tendo em conta o passo seguinte de biorremediação. Os teores de azoto total dos lixiviados bruto e após tratamento são representados na Figura 3.7 para os diferentes tratamentos testados.

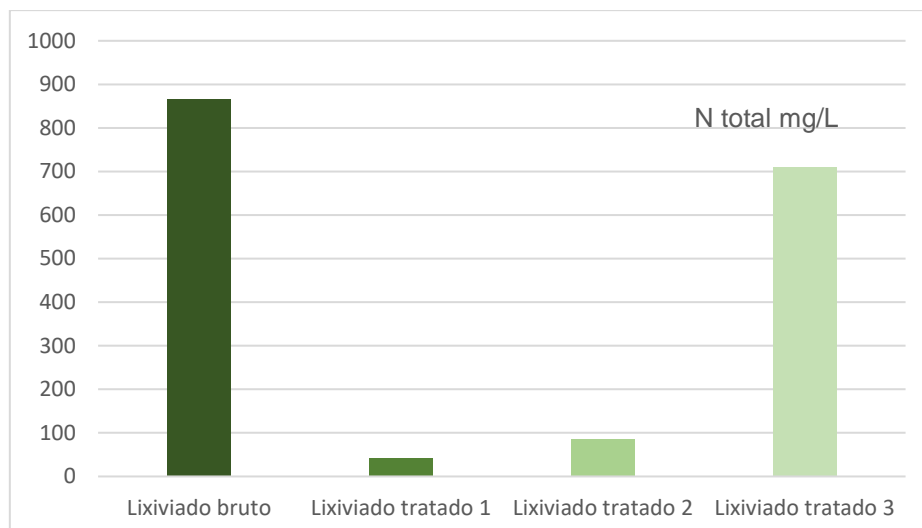


Figura 3.7 - Quantidade de N no lixiviado bruto, lixiviado tratado 1, lixiviado tratado 2 e lixiviado tratado 3

As quantidades de N, presentes são bastante variáveis, pode-se verificar que o lixiviado bruto apresenta quantidades perto dos 900 mg/L, o lixiviado tratado 1 apresenta uma concentração de N de 42,4mg/L, o lixiviado tratado 2 tem uma concentração de 86,7 mg/L e por fim a concentração de lixiviado tratado 3, apresenta concentrações de 711,25mg/L. Esta mobilização das espécies azotadas no lixiviado sujeito ao tratamento 3 é uma característica favorável deste tratamento pois o azoto é um nutriente essencial para o crescimento das microalgas.

Globalmente o tratamento 2 permite atingir valores adequados à descarga em coletor para a maior parte dos parâmetros avaliados, mas esse objetivo é realizado mediante diluição do lixiviado e não por remoção de algumas das espécies contaminantes.

Por outro lado, a diluição tem o inconveniente de aumentar os volumes em tratamento requerendo, portanto, um maior número ou dimensões dos tanques de estabilização.

O tratamento 1 com cinzas de biomassa tem baixos requisitos energéticos, mas obriga à utilização de quantidades relevantes de cinzas.

O tratamento 3 não atinge valores tão baixos de remediação, mas também não requer a utilização de quantidades tão elevadas de cinzas e preserva o azoto solúvel favorecendo o passo seguinte de biorremediação.

As circunstâncias específicas do produtor do lixiviado como áreas disponíveis para instalação de tanques, volumes produzidos por dia e as características específicas de cada lixiviado serão determinantes na seleção do tratamento mais adequado a cada situação particular.

3.3 – Ensaios de biorremediação com microalgas

3.3.1 - Ensaio 1 - Biorremediação de lixiviado pré-tratado com cinzas (Tratamento 1)

O ensaio 1 envolveu o crescimento descontínuo das microalgas *C. protothecoides* e *C. vulgaris* em lixiviado de aterro submetido ao pré-tratamento 1 (precipitação de componentes orgânicos por adição de cinzas de biomassa) e decorreu durante 86 dias com as microalgas *C. protothecoides* e *C. vulgaris* (Figura 3.8).

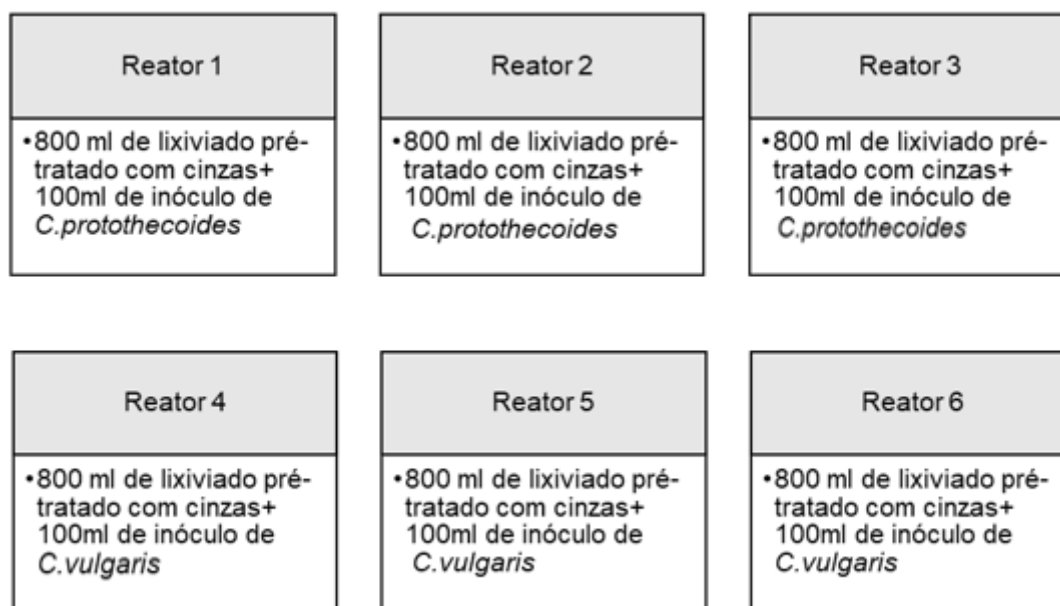


Figura 3.8 - Diagrama do Ensaio 1

A temperatura ao longo deste ensaio variou de 12°C e 17°C.

O crescimento das microalgas *C. protothecoides* e *C. vulgaris* no lixiviado tratado com cinzas foi avaliado através da determinação da densidade ótica a 540 nm (Figuras 3.9. e 3.10).

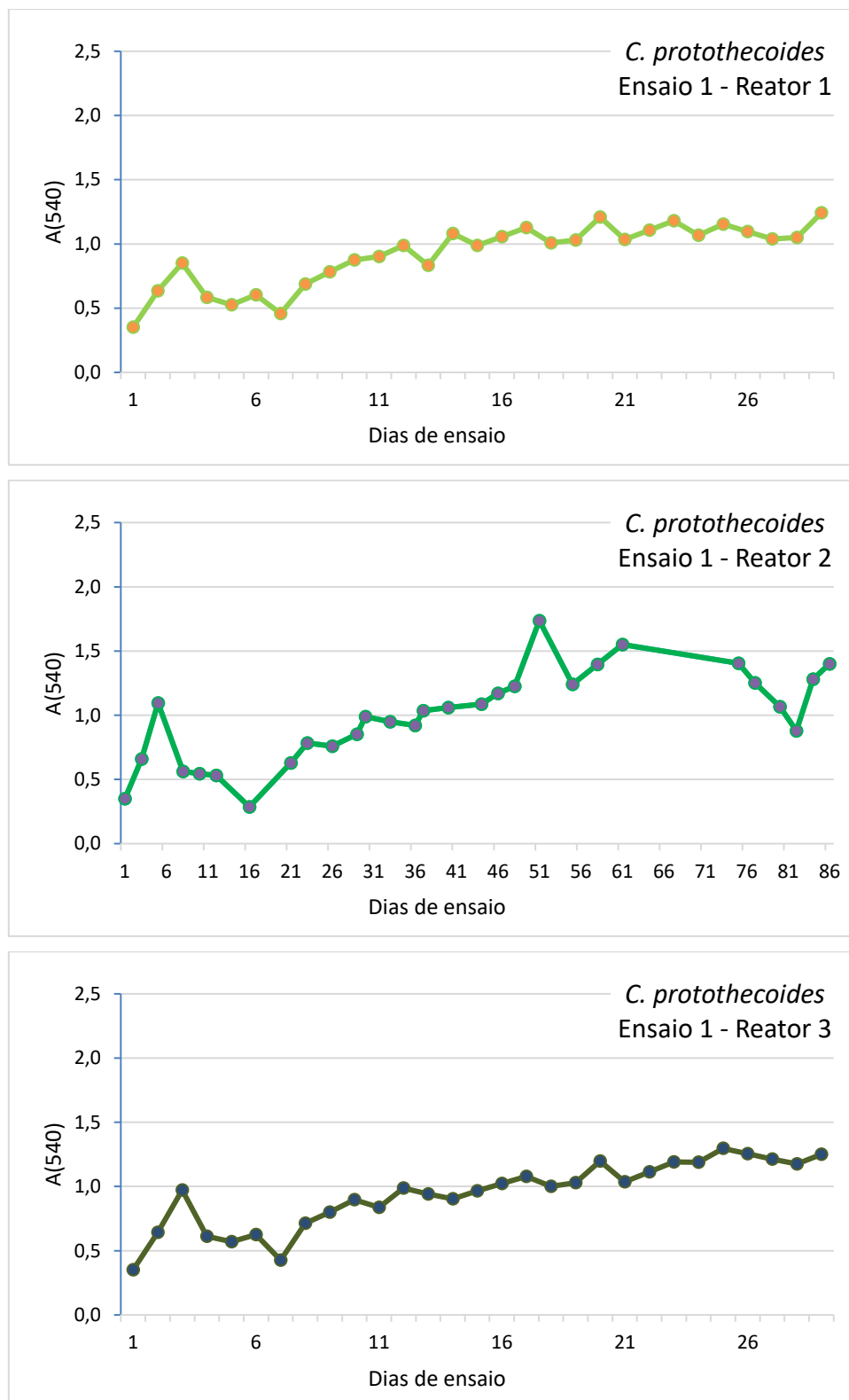


Figura 3.9 - Variação da densidade ótica do meio avaliada a 540 nm, correspondente o crescimento da microalga *C. protothecoides* em lixiviado tratado com cinzas (Tratamento 1), durante o Ensaio 1 realizado em triplicado

Os reatores 1 e 3 apresentaram uma fase de dormência até ao dia 7 iniciando depois a fase de crescimento exponencial até ao dia 29, atingindo densidades óticas de cerca de 1,25. O reator 2 teve uma fase de dormência mais extensa, até ao dia 16, seguida de uma fase de crescimento exponencial até ao dia 61 após o que entrou em fase estacionária até ao dia 86, atingindo uma densidade de cerca de 1,5. A diferente velocidade de crescimento do reator 2 relativamente aos reatores 1 e 3 pode dever-se a diferenças na exposição à luz e irregularidades no sistema de arejamento que simultaneamente garante a agitação da solução mantendo as microalgas em suspensão e portanto com maior exposição à luz incidente e ao dióxido de carbono dissolvido no meio de cultura. Ao analisar os gráficos de Densidade Ótica a 540 nm do ensaio com *Chlorella protothecoides*, verificamos que no reator 1 temos uma densidade ótica média de 0,915, no reator 2 temos uma densidade ótica 0,990, e no reator 3 temos 0,941. Verifica-se que os reatores descontínuos tiveram um comportamento constante ao longo do ensaio onde se verificou uma densidade ótica superior no reator 2.

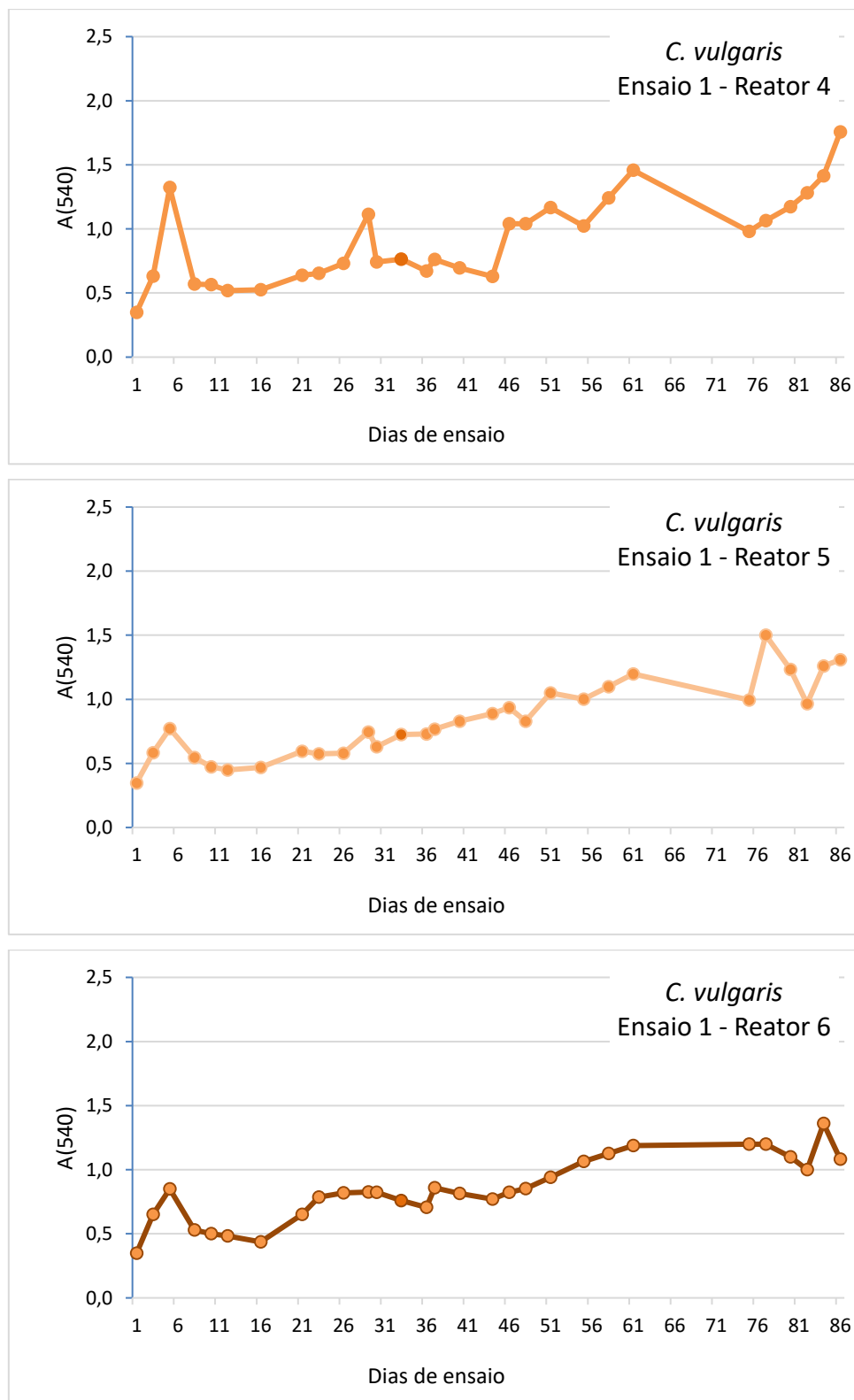


Figura 3.10 Variação da densidade ótica do meio avaliada a 540 nm, correspondente o crescimento da microalga *C. vulgaris* em lixiviado tratado com cinzas (Tratamento 1), durante o Ensaio 1 realizado em triplicado.

No caso da microalga *Chlorella vulgaris* observou-se um período de dormência até ao 16º dia de crescimento para os três reatores seguindo-se um período de crescimento exponencial até ao dia 61, atingindo uma densidade ótica de 1,5 para o reator 4 e de cerca de 1,25 para os reatores 5 e 6. Do dia 61 a 81 a cultura entrou em fase estacionária correspondendo a um estado no qual os nutrientes no meio de cultura começam a escassear limitando o crescimento ou mesmo a sobrevivência das microalgas.

No ensaio 1 com *Chlorella vulgaris*, verificou-se uma média de densidade ótica no reator 1 de $0,914 \pm 0,57$; no reator 2 verifica-se uma média de $1,140 \pm 0,43$; no reator 3 uma média de $1,347 \pm 0,54$. Verifica-se que neste caso, a densidade ótica é superior em relação à *Chlorella protothecoides*. Verifica-se também que o desvio padrão é também superior, o que significa que neste caso o crescimento deste tipo de microalga apresentou oscilações superiores ao caso anterior.

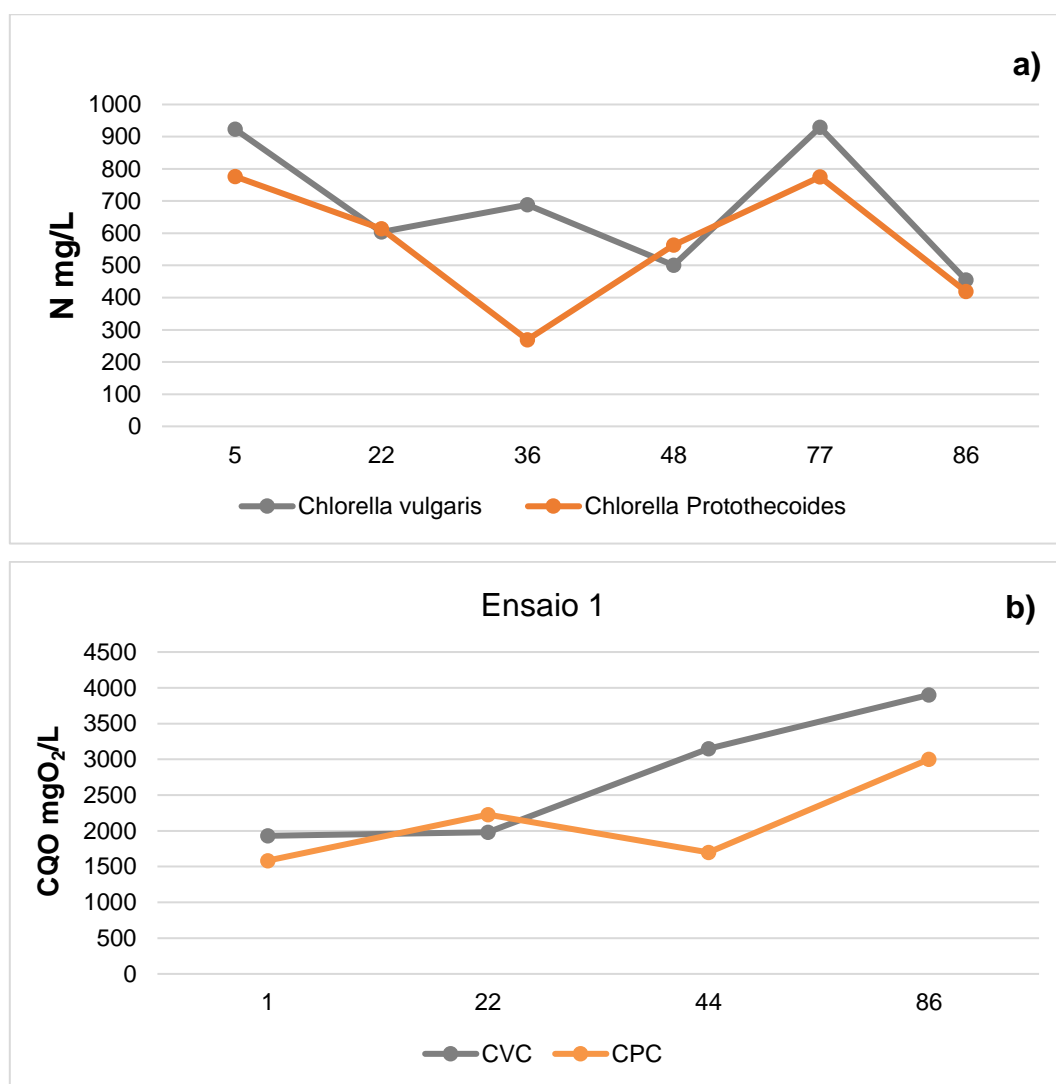


Figura 3.11: azoto total (N)Carência química de oxigênio (CQO) do efluente tratado com cinzas (tratamento 1) e biorremediado nas condições do Ensaio 1

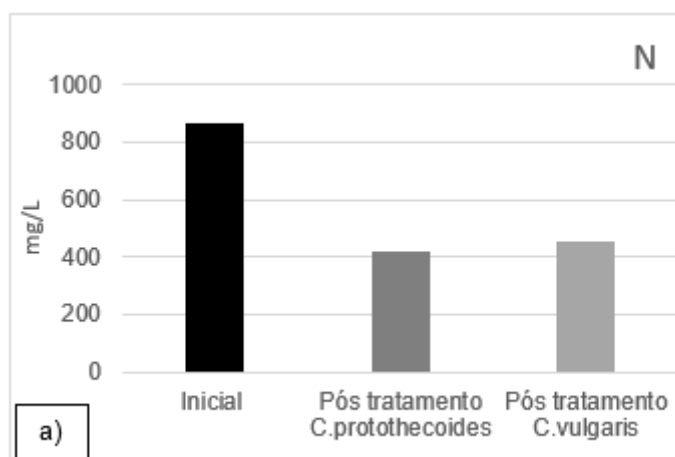
Na figura 3.11, verifica-se que as concentrações variam de forma significativa. Começando por analisar o gráfico de *Chlorella protothecoides* verifica-se que as concentrações iniciais são de 776 mg/L atingindo o ponto mínimo no 36º dia de experiência com uma concentração de 269 mg/L terminando com uma concentração de 418 mg/L.

No caso da *Chlorella vulgaris* a concentração de N inicial é de 923 mg/L atingindo o valor mínimo no final do ensaio com o valor de 454 mg/L. Ou seja, verifica-se que apesar das concentrações iniciais de N na experiência com a *Chlorella vulgaris* serem superiores, verificou-se uma concentração final muito semelhante no caso da *Chlorella protothecoides*, o que se pode concluir que em termos de remoção de N, a *Chlorella vulgaris* poderá ser mais eficaz neste ensaio.

Analisando agora o gráfico b) da figura 3.11 de CQO, verifica-se que os resultados não foram favoráveis em termos de remoção. Verificando os valores da *Chlorella protothecoides* temos um valor inicial de 1584 mg de O₂/L, terminando com um valor de 3000 mg de O₂/L, o que quer dizer que ao longo do ensaio as concentrações em vez de diminuírem, como seria desejado, pelo contrário, aumentaram.

Observando o caso da *Chlorella vulgaris* verificamos um comportamento também semelhante apesar das concentrações serem diferentes no caso anterior, verificamos então, neste caso um valor inicial de 1930 mgO₂/L, atingindo um valor final de 3900 mgO₂/L. Comparando o comportamento das duas microalgas, podemos verificar que a variação de concentrações final e inicial da *Chlorella protothecoides* foi de 1416 mgO₂/L enquanto a variação de concentrações de CQO da *Chlorella vulgaris* foi de 1970 mg O₂/L. podemos assim concluir que neste ensaio não houve um comportamento favorável em nenhuma das duas microalgas em termos de remoção de CQO.

A figura 3.12 apresenta os valores iniciais do lixiviado bruto e finais após o tratamento 1.



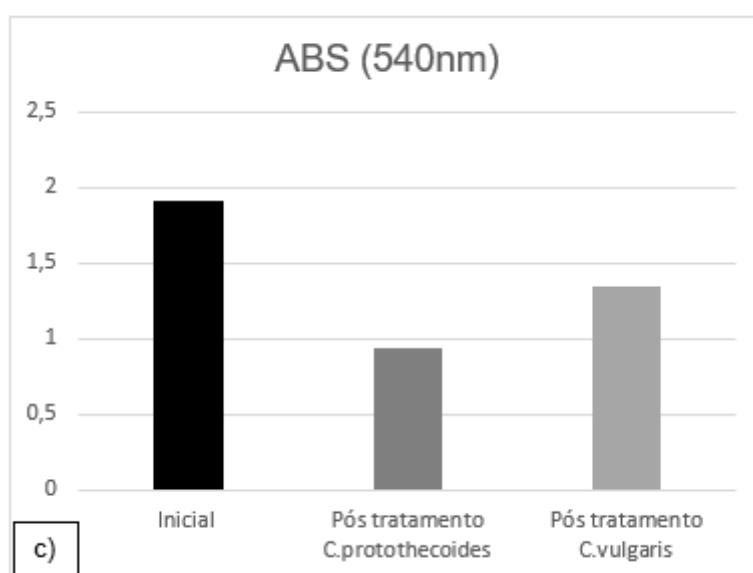
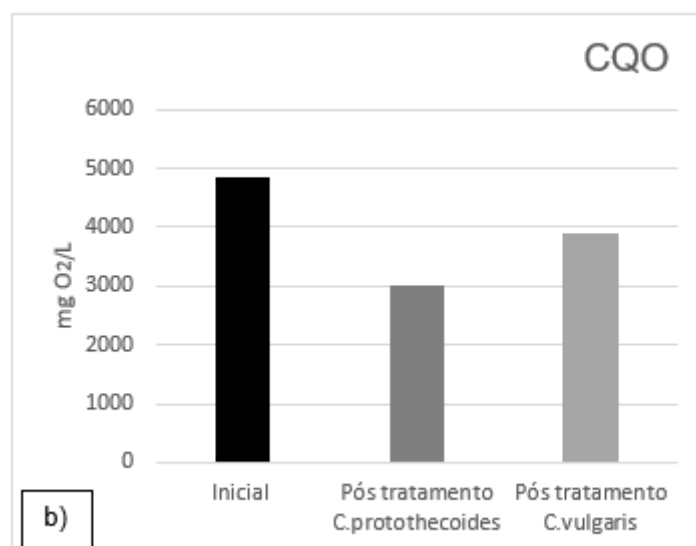


Figura 3.12 - a) comparação do valor inicial de N de lixiviado de aterro com os valores de pós-tratamento com *Chlorella protothecoides* e *Chlorella vulgaris*. b) comparação do valor inicial de CQO com os valores de CQO, pós-tratamento com *Chlorella protothecoides* e *Chlorella protothecoides* e *Chlorella vulgaris*. c) comparação do valor inicial de absorvância com os valores pós-tratamento com *Chlorella protothecoides* e *Chlorella vulgaris* no

Ensaio 1

A produção de biomassa algal dos reatores 3 e 6, nas condições do Ensaio 1 apresentam-se na Tabela seguinte.

Tabela 3.3 Produção e taxa de remoção de N, CQO e absorvância

	<i>Reatores 1 a 3</i> <i>C.protothecoides</i>	<i>Reatores 4 a 6</i> <i>C.vulgaris</i>
Taxa de remoção de N (%)	52	48
Taxa de remoção de CQO (%)	38	19

Neste ensaio a produção de biomassa algal foi baixa o que se pode dever ao défice de nutrientes do lixiviado após o tratamento com cinzas, em particular os teores de azoto e fósforo.

Por outro lado, a temperatura ambiente inferior a 20 °C também não favoreceu a proliferação das microalgas mantendo a cultura em densidades celulares baixas.

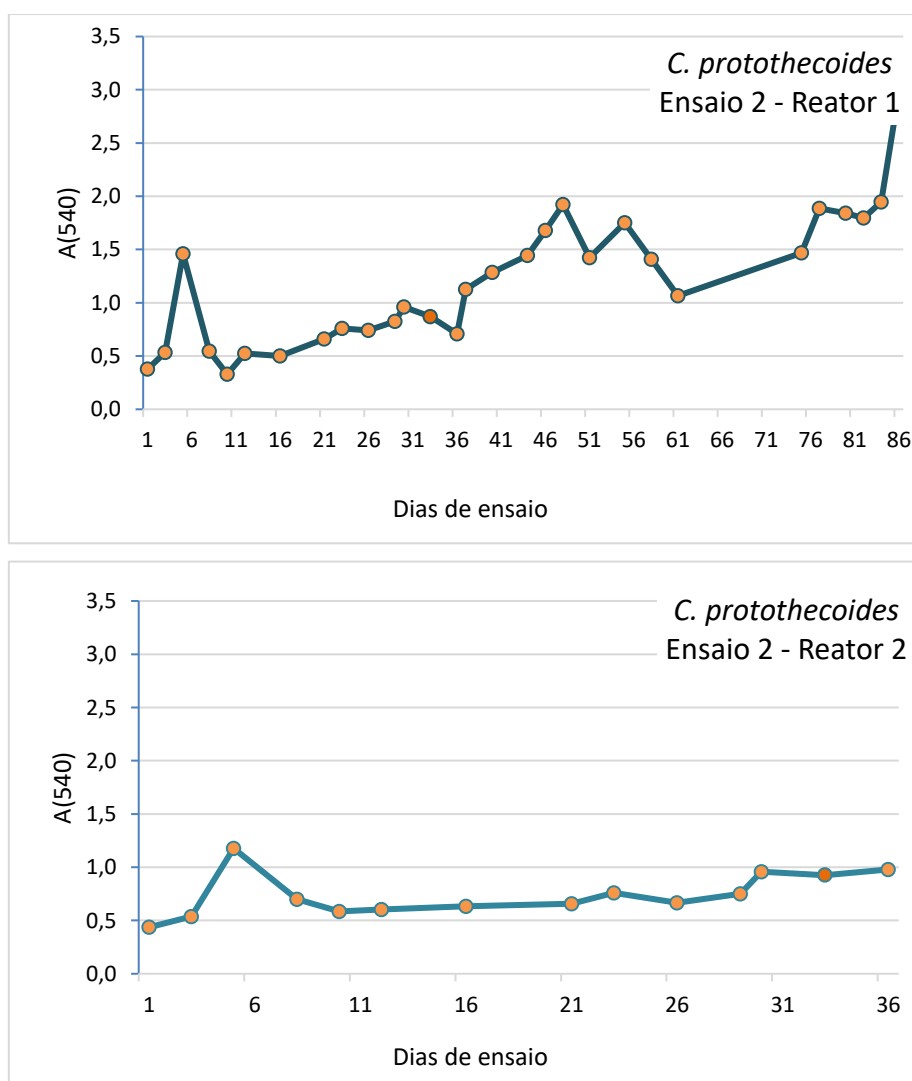
Nestas condições a capacidade de remediação foi limitada e a partir de uma determinada densidade celular a cultura entrou em stress por falta de nutrientes, iniciando uma fase estacionária seguida de uma fase de morte que contribuiu para o aumento da CQO.

3.3.2 - Ensaio 2 - Bioremediação em regime descontínuo de lixiviado de aterro diluído com água (Tratamento 2)

O ensaio 2 envolveu o crescimento descontínuo das microalgas *C. protothecoides* e *C. vulgaris* em lixiviado de aterro submetido ao pré-tratamento 2, com diluição de 1:10. O diagrama dos reatores utilizados no ensaio 2 apresenta-se na Figura 3.13.

<p>Reator 1</p> <p>•900 ml de líquido diluído 1/10 +100ml de inóculo de <i>C.Protothecoides</i></p>	<p>Reator 2</p> <p>•900 ml de líquido diluído 1/10 +100ml de inóculo de <i>C.Protothecoides</i></p>	<p>Reator 3</p> <p>•900 ml de líquido diluído 1/10 +100ml de inóculo de <i>C.Protothecoides</i></p>
<p>Reator 4</p> <p>•900 ml de líquido diluído 1/10 +100ml de inóculo de <i>C.Vulgaris</i></p>	<p>Reator 5</p> <p>•900 ml de líquido diluído 1/10 +100ml de inóculo de <i>C.Vulgaris</i></p>	<p>Reator 6</p> <p>•900 ml de líquido diluído 1/10 +100ml de inóculo de <i>C.Vulgaris</i></p>

Figura 3.13 - Diagrama do ensaio 2



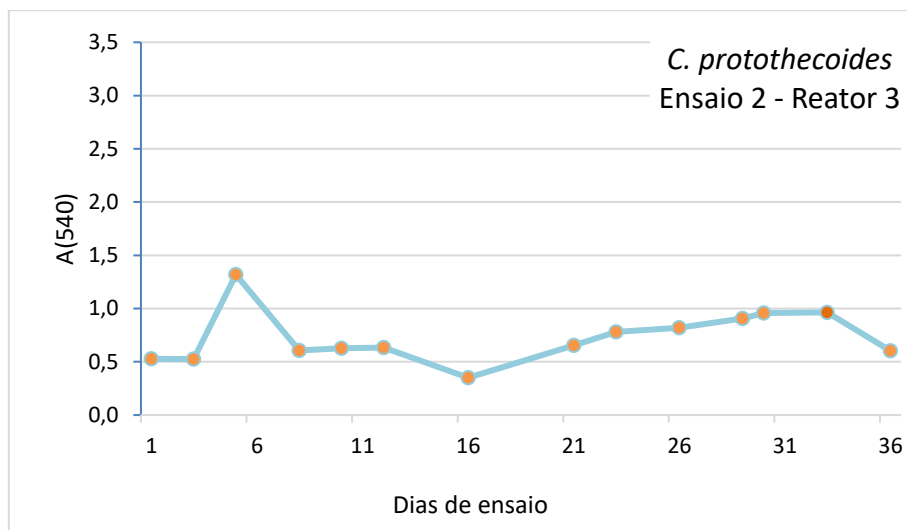
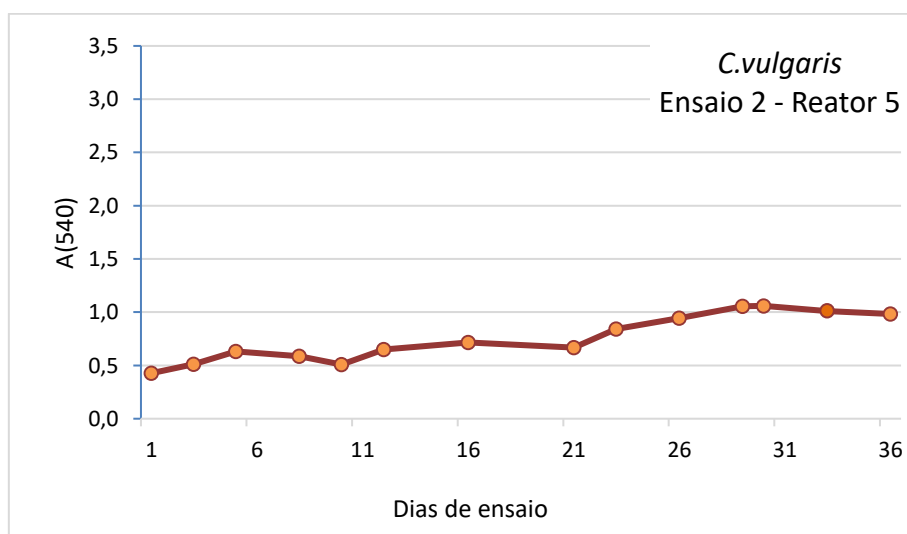
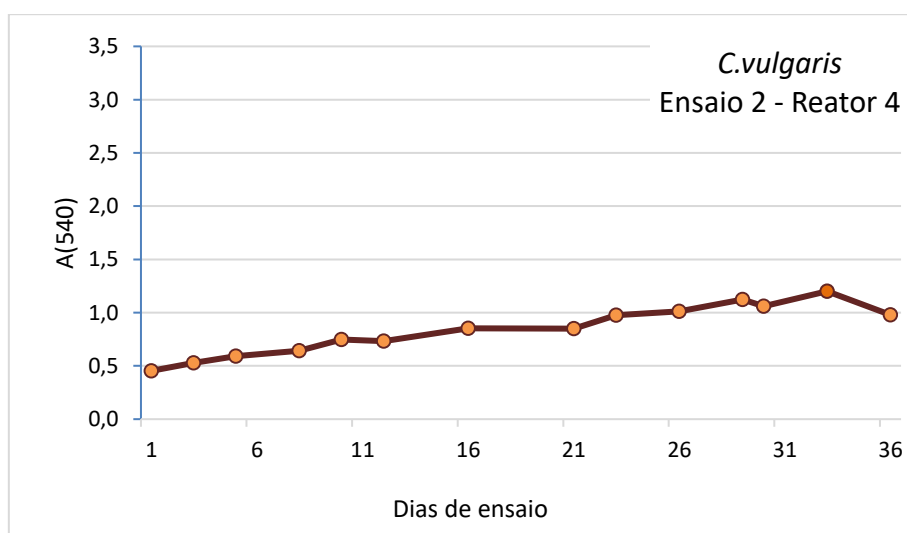


Figura 3.14 - Variação de densidade ótica do meio avaliada a 540 nm, correspondente ao crescimento da microalga *C. Protothecoides* em lixiviado diluído 1/10 tratamento 2, durante o Ensaio 2 realizado em triplicado



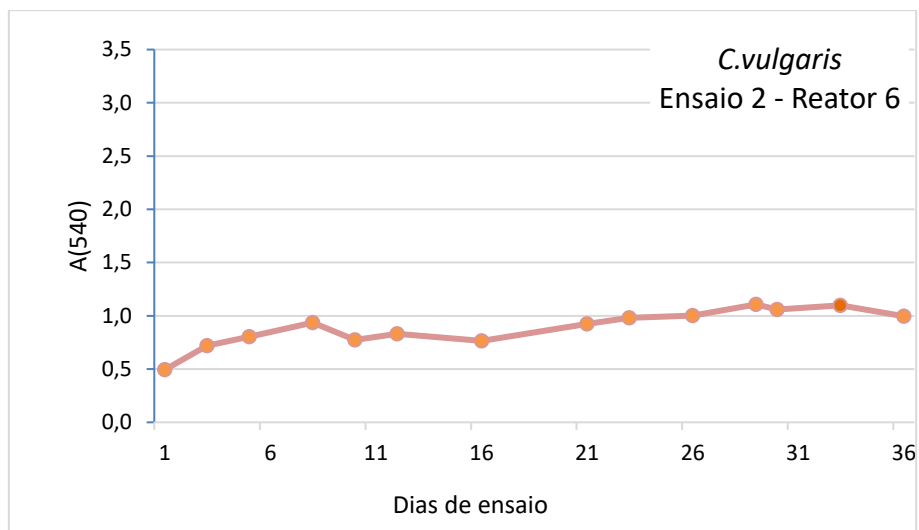
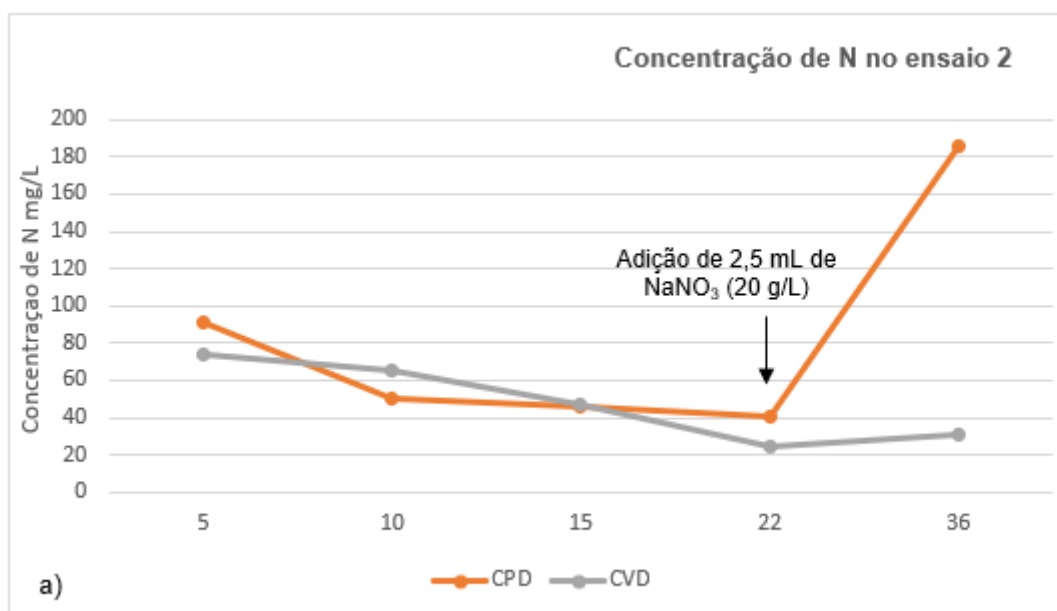


Figura 3.15 - Variação da densidade ótica do meio avaliada a 540 nm, correspondente ao crescimento da microalga *C.vulgaris* em lixiviado diluído em 1/10 (tratamento 2) , durante o ensaio 2 realizado em triplicado

No ensaio 2 o crescimento inicial das microalgas foi ainda mais lento do que no ensaio 1, o que reflete a pobreza de nutrientes do lixiviado tratado. Como tal no dia 22 foi efetuada a fortificação do meio de cultura com azoto mediante a adição de 2,5 mL de NaNO_3 , (20 g/L), o que corresponde a uma fortificação de 50 mg de NaNO_3 em cada reator.



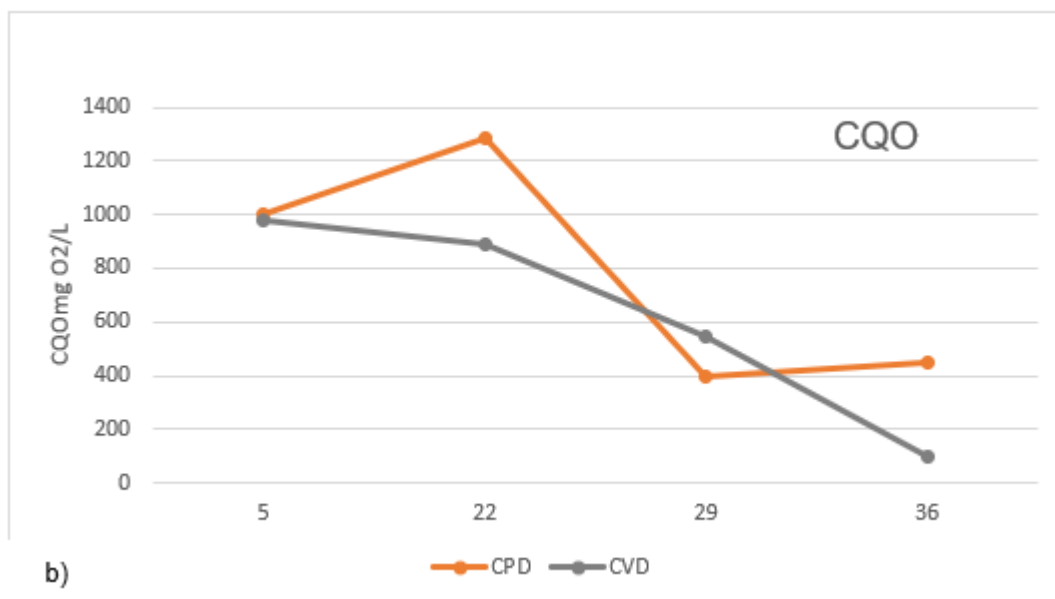


Figura 3.16 a) Evolução das concentrações de N ao longo do ensaio 2 com *Chlorella protothecoides* e *Chlorella vulgaris*; b) Evolução das concentrações de CQO ao longo do ensaio 2 com *Chlorella protothecoides* e *Chlorella vulgaris*;

Verificou-se, que as concentrações de CQO diminuíram a partir do dia 22, quando se efetuou a adição de N aos reatores, atingindo-se uma remediação de 55 % com *Chlorella protothecoides* e uma remediação de cerca de 89 % com *C. vulgaris*. Estudos anteriormente realizados, comprovam que a falta de azoto no meio de cultura de microalgas, influencia o metabolismo destes microrganismos, observando-se uma redução na produção de compostos do metabolismo primário, como clorofilas e proteínas. (Serra *et al.*, 2018) ou seja, em situações de stress, as microalgas não conseguem remediar CQO, daí a partir do momento em que se adicionou NaNO_3 , observou-se um comportamento mais favorável quanto a esta remoção.

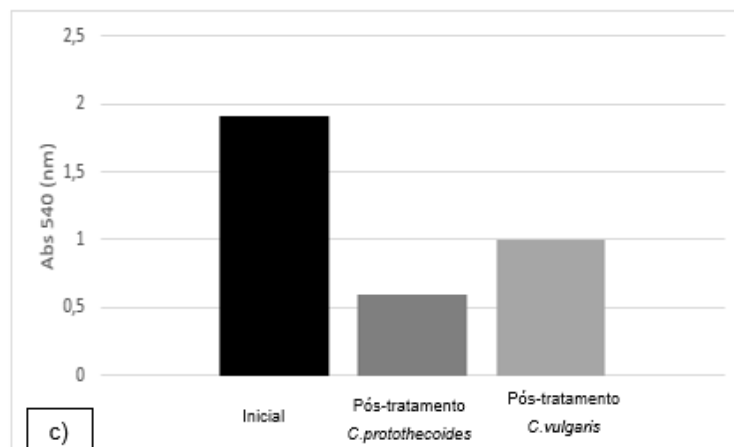
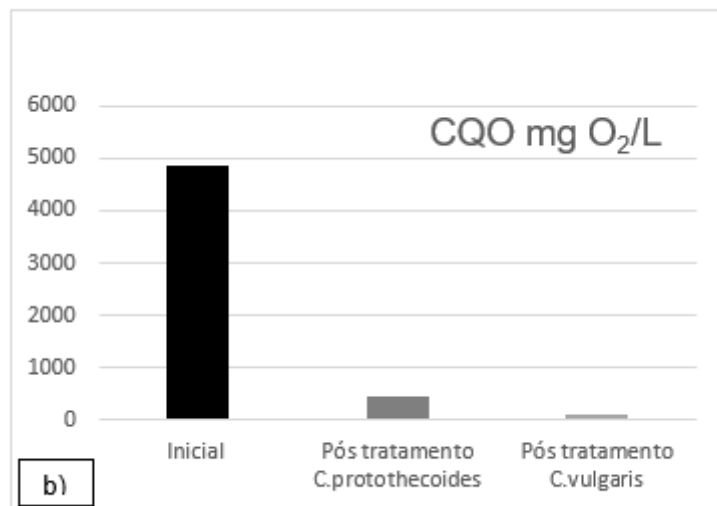
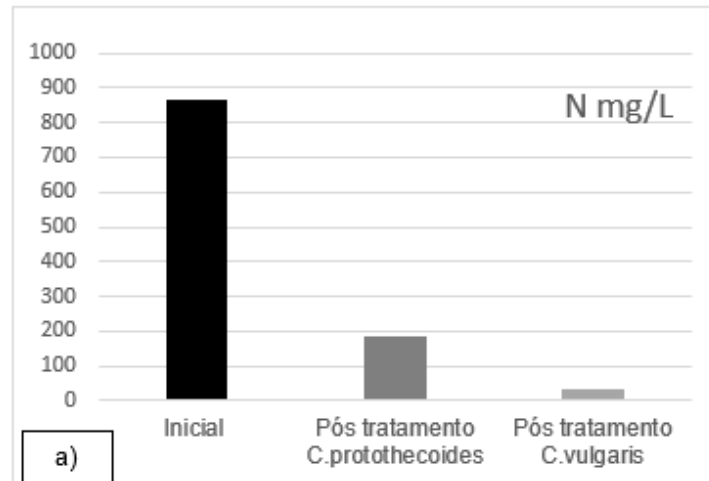


Figura 3.17 - a) comparação do valor inicial de N de lixiviado de aterro com os valores de pós-tratamento com *Chlorella protothecoides* e *Chlorella vulgaris*. b) comparação do valor inicial de CQO com os valores de CQO, pós-tratamento com *Chlorella protothecoides* e *Chlorella vulgaris*. c) comparação do valor inicial de absorvância com os valores pós-tratamento com *Chlorella protothecoides* e *Chlorella vulgaris* no Ensaio 2.

A produção de biomassa algal e a taxa de remoção da CQO obtidas no ensaio 2 são apresentadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.4 Produção e taxa de remoção de CQO dos reatores 1 a 3 e de 4 a 6.

	Reator 1 a 3 <i>C. protothecoides</i>	Reator 4 a 6 <i>C. vulgaris</i>
Produção (g/L)	0,96	0,93
Taxa de remoção de N (%)	78	96
Taxa de remoção de CQO (%)	55	89

Observou-se neste ensaio uma maior produtividade de biomassa algal e também uma melhor remediação da CQO o que evidencia como a presença de quantidades não limitantes dos nutrientes essenciais, nomeadamente azoto, é necessária para que ocorra remediação do lixiviado.

A diluição do meio de cultura permite reduzir rapidamente os parâmetros críticos para a descarga do lixiviado, mas também promove a diluição dos nutrientes essenciais para valores que podem comprometer extensamente o desenvolvimento da cultura.

A suplementação do meio com um aditivo rico em azoto parece compensar essas deficiências e favorecer o processo de crescimento das microalgas e de remediação da CQO.

3.3.3. Ensaio 3 - Lixiviado diluído 1:10, bioremediação em regime semicontínuo

O ensaio 3 consistiu na biorremediação em regime semicontínuo, numa diluição 1:10, com as microalgas *C. protothecoides* e *C. vulgaris* (volumes de transferência = 40, 60 e 80 mL em 900 mL). O diagrama dos reatores utilizados no ensaio 3 apresenta-se na Figura 3.19:

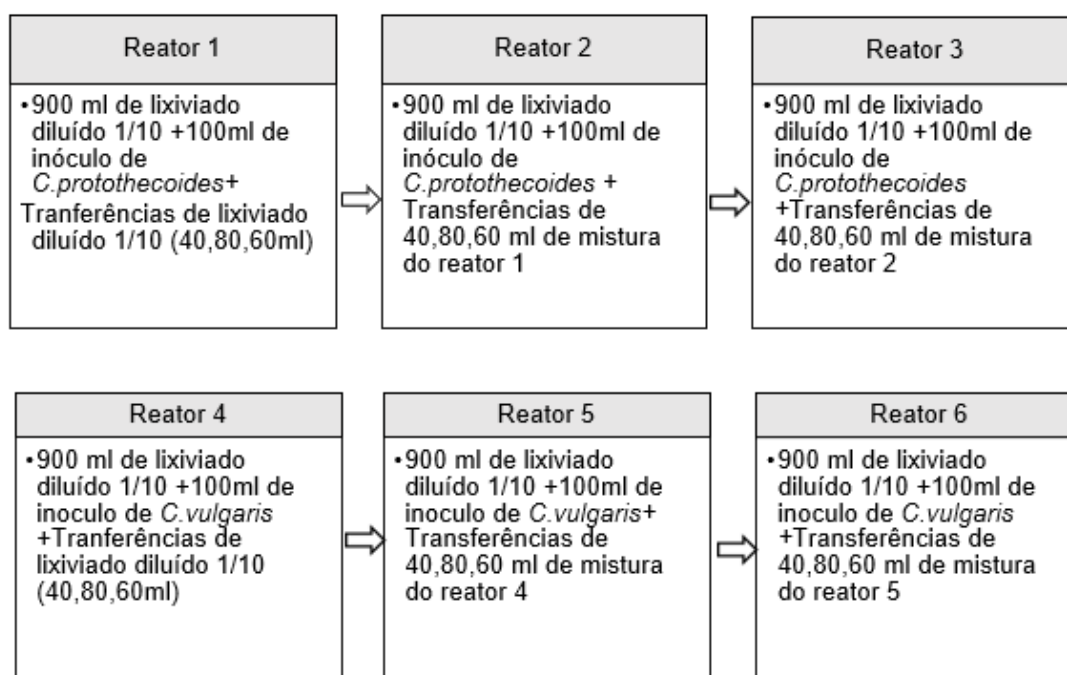
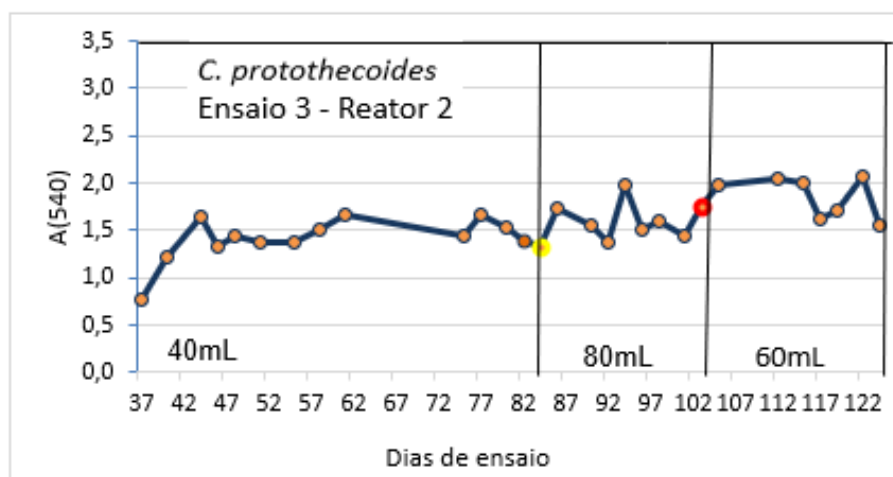
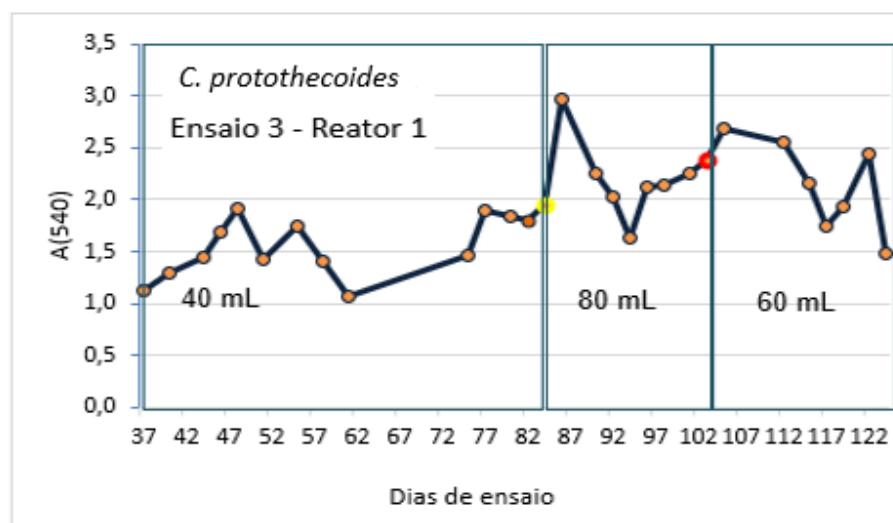


Figura 3.18 - Diagrama do ensaio 3



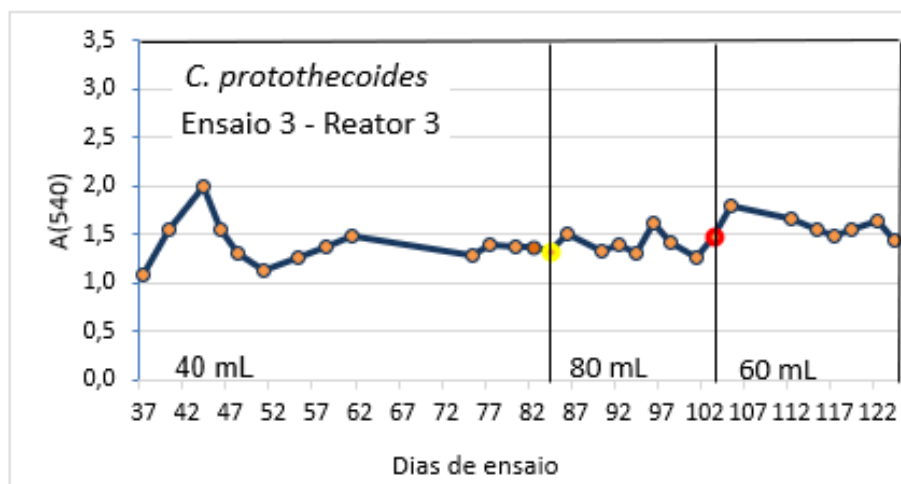
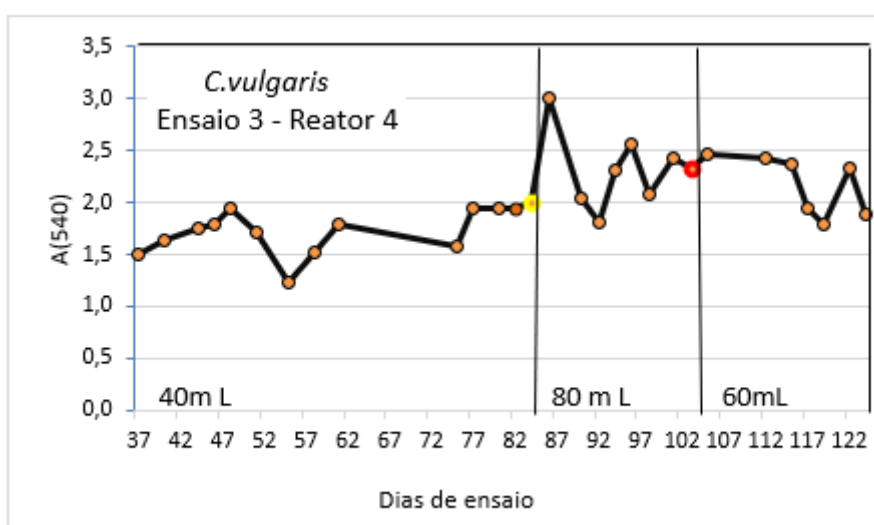


Figura 3.19 - Variação da densidade ótica do meio avaliada a 540nm, correspondente ao crescimento da microalga *C. protothecoides* em lixiviado diluído 1/10 tratamento 2 durante o ensaio 3, realizando transferências de 40 ml até ao 82º dia, 80 ml até ao 103º dia e 60 ml até ao 122º dia

Na figura 3.19. verificamos a variação de densidade ótica no ensaio 3, com transferências de 40, e 80 e 60 mL. Verificou-se que no caso de transferências de 40 mL a média de crescimento no primeiro reator foi de 1,457, com 80 mL observou-se uma D.O. de 2,168 e com 60 mL uma D.O. de 2,170. No segundo reator, D.O. de 1,375; 1,561; 1,840 em transferências de 40, 80 e 60 mL respetivamente. No último reator temos D.O. de 1,400; 1,392; 1,575 em transferências de 40, 80 e 60 mL respetivamente. Analisando o crescimento das microalgas por volume de transferência, verificamos um crescimento superior em transferências de 60 mL, com uma D.O. dos três reatores de 1,862, em comparação com uma D.O. de 1,411 em transferências de 40 mL e uma D.O. de 1,707 em transferências de 80 mL, ou seja, por estes gráficos verificamos que o crescimento das microalgas não é diretamente proporcional ao volume de efluente introduzido.



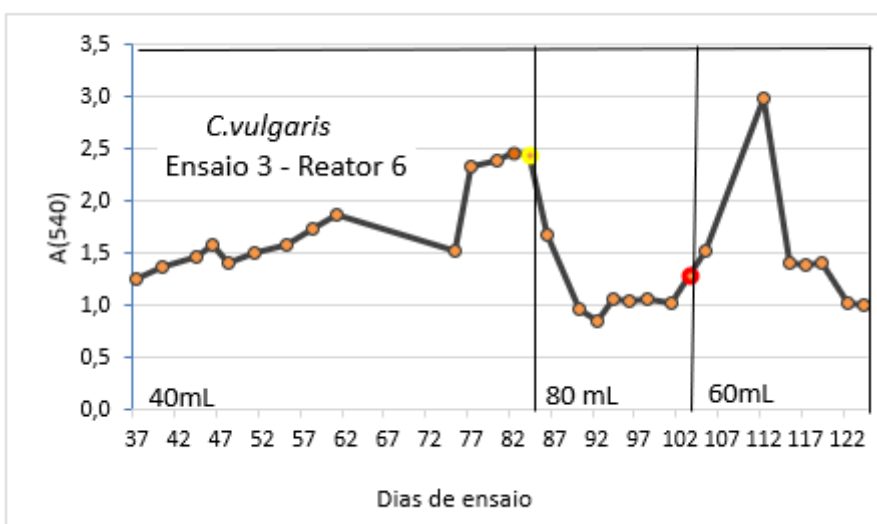
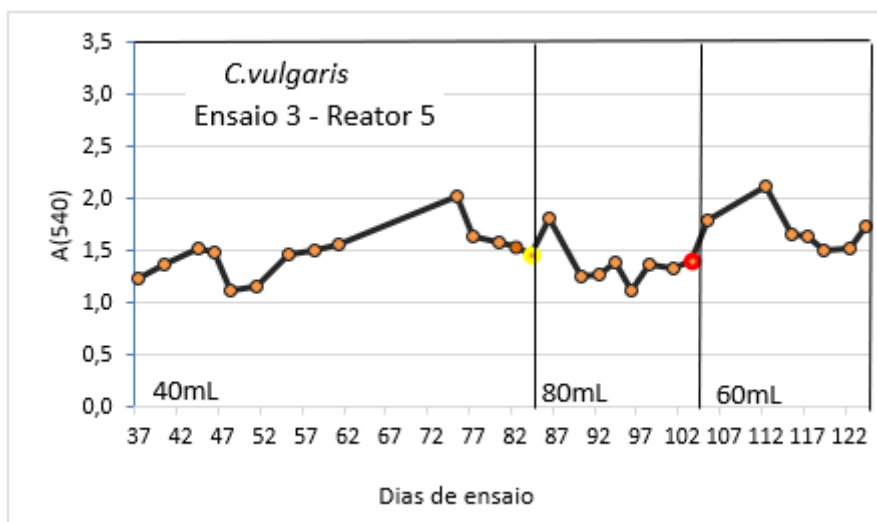


Figura 3.20 - Variação da densidade ótica do meio avaliada a 540 nm, correspondente ao crescimento da microalga *C. Vulgaris* em lixiviado diluído 1/10 tratamento 2, durante o ensaio 3, realizando transferências 40 mL até 82ºdia, 80 mL até ao 103º dia e 60 mL até ao 122º dia.

Na figura 3.20. temos o sistema de transferências de 40, 80 e 60 mL, respetivamente em reatores de *Chlorella vulgaris*, verificamos que no quarto reator temos uma D.O. média de 1,712; 2,275 e 2,454 em transferências de 40, 80, e 60 mL, respetivamente.

No quinto reator temos uma D.O. média de 1,477; 1,373 e 1,671 em transferências de 40, 80 e 60 mL respetivamente.

No sexto reator temos uma D.O. média de 1,727; 1,265 e 1,504 em transferências de 40, 80 e 60 mL, respetivamente.

Analisando o crescimento das microalgas por volume de transferência, verificamos um crescimento superior em transferências de 60 mL, ou seja, por estes gráficos verificamos que o crescimento das microalgas não é diretamente proporcional ao volume de efluente introduzido.

Podemos concluir com as duas figuras anteriores que a densidade ótica mais elevada foi em ambos os casos, em sistema de transferências de 60 ml ou seja, verificou-se que 6,6% do efluente introduzido nos reatores, foi o ideal para o crescimento das microalgas.

Tabela 3.5 Produção em g/L nos respetivos reatores no 84º, 103º e 122º dias.

	<i>Reator 3 C.protothecoides 84º dia</i>	<i>Reator 6 C.vulgaris 84º dia</i>	<i>Reator 3 C.protothecoides 103º dia</i>	<i>Reator 6 C.vulgaris 103º dia</i>	<i>Reator 3 C.protothecoides 122º dia</i>	<i>Reator 6 C.vulgaris 122º dia</i>
Produção g/L	1,059	1,36	0,80	0,56	0,92	0,55

A densidade celular foi inicialmente superior a 1, nos reatores 3 e 6, mas à medida que os reatores entraram num estado de equilíbrio entre fornecimento de nutrientes e crescimento da cultura atingiram-se valores de produção de biomassa relativamente constantes, nomeadamente 0,8 - 0,92 para o reator 3 e 0,55 - 0,56 para o reator 6.

Na figura 3.21 é representada a monitorização ao longo do ensaio 3 de N total e de CQO.



Figura 3.21 - Evolução das concentrações de N total ao longo do ensaio 3 após tratamento com *Chlorellas protothecoides* e com *Chlorella vulgaris* b) Evolução das concentrações de CQO ao longo do ensaio 3 com as *Chlorellas protothecoides* e com *Chlorella vulgaris*

Analisando o gráfico de N total, verificamos que o comportamento dos reatores, apresentaram um comportamento oscilatório, nos reatores tanto de *Chlorella protothecoides* como de *Chlorella vulgaris*. Observou-se um valor inicial no reator 3 de 51 mg/L e um valor final de 16 mg/L no sistema de transferências de 40 mL.

Observou-se um valor inicial no reator 6 de 29 mg/L e um valor final de 16 mg/L no sistema de transferências de 40 mL.

No sistema de transferências de 80 mL, no reator 3, verificou-se uma concentração inicial de 23 mg/L e um valor final 26 mg/L, no reator 6, verificou-se uma concentração inicial de 25,98 mg/L e um valor final de 28 mg/L.

No sistema de transferências de 60 mL, no reator 3, verificou-se uma concentração de 26 mg/L e uma concentração final de 32 mg/L. No caso do reator 6 verificou-se uma concentração inicial de 31 mg/L e uma concentração final de 27 mg/L.

Verifica-se que a partir destes valores, que no sistema de transferências de 40 mL houve remoção de N, nos casos seguintes, de transferências de 80 e 60 mL verificou-se que as concentrações se mantiveram bastante próximas, havendo dias em que aumentava ou se diminuía a concentração, não havendo uma grande oscilação nos valores. As concentrações de N nos últimos sistemas de transferências (80 e 60 ml) apresentaram valores entre 23 mg/L e 33 mg/L havendo no máximo uma diferença na variação de concentração de 10 mg/L.

Quanto às concentrações de CQO, no reator 3, no sistema de transferências de 40ml verificou-se que a concentração inicial foi de 144 mg O₂/L e final foi 600 mg O₂/L. No reator 6 verificou-se uma concentração inicial de 192 mg O₂/L e uma concentração final de 500 mg O₂/L.

No sistema de transferências de 80 mL, verificou-se no reator 3 uma concentração inicial de 96 mg/L e uma concentração final de 480 mg/L. No reator 6 verificou-se uma concentração inicial de 124 mg O₂/L e uma concentração final de 673 mg O₂/L.

No sistema de 60 mL, no reator 3, verificou-se uma concentração inicial de 648 mgO₂/L e uma concentração final de 1100 mgO₂/L. No reator 6 verificou-se uma concentração inicial de 833 mg O₂/L e uma concentração final de 1050 mg O₂/L.

Verificou-se que o efluente, em todos os casos apresentava elevadas concentrações de CQO pelo que se pode concluir que havia muita matéria orgânica presente neste efluente. (Sousa, 2001)

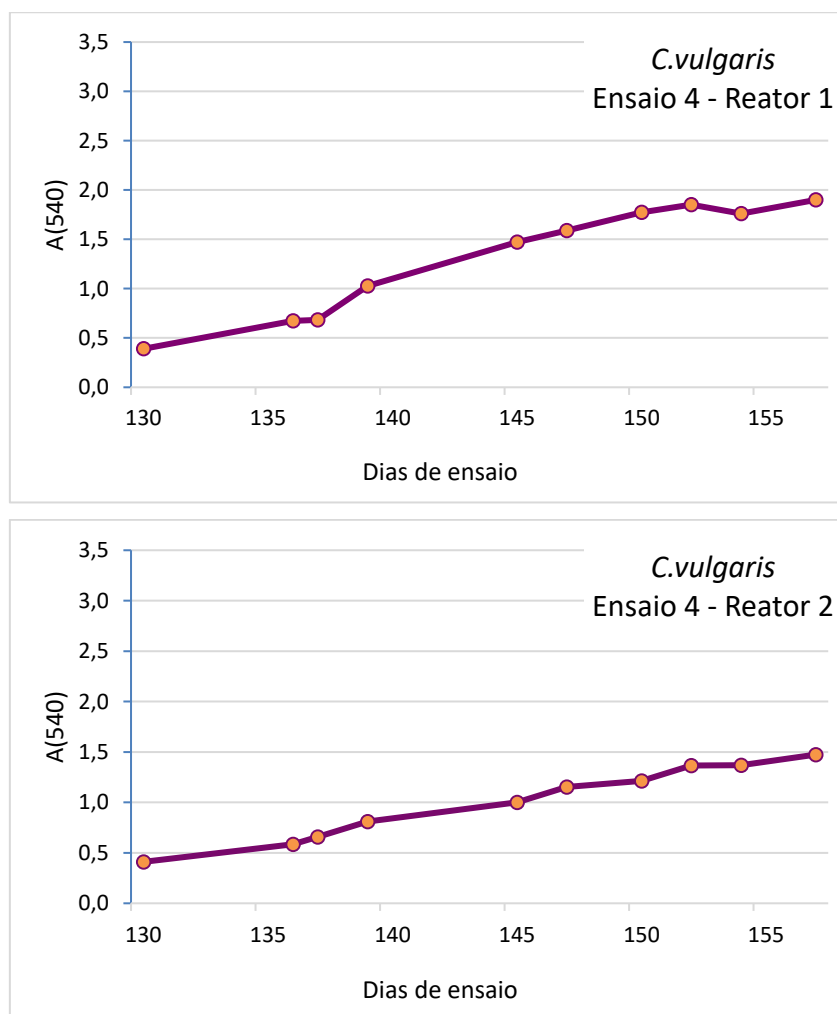
A adição de 80 mL de efluente bruto nos reatores 1 e 4 permitiu atingir os valores mais elevados de produtividade de biomassa e as maiores taxas de remoção de CQO indicando que as adições de 40 ou 60 mL de efluente bruto são insuficientes para permitir condições mínimas de nutrientes nos reatores finais.

Tabela 3.6 – Taxas de remoção de N e CQO

	<i>Reator 3</i> <i>C.prototheco</i> <i>ides</i> Transferênci as 40 (mL)	<i>Reator 6</i> <i>C.vulgaris</i> Transferên cias 40 (mL)	<i>Reator 3</i> <i>C.protothecoid</i> es Transferências 80 (mL)	<i>Reator 6</i> <i>C.vulgaris</i> Transferên- cias 80 (mL)	<i>Reator 3</i> <i>C.protothe- coides</i> Transferênci- as 60 (mL)	<i>Reator 6</i> <i>C.vulgaris</i> Transferê- ncias 60 (mL)
Taxa de remoção de N (%)	98	98	96	97	96	97
Taxa de remoção de CQO (%)	87	89	86	82	77	78

3.3.4. Ensaio 4 – Lixiviado pré-tratado com cinzas + eletrocoagulação, biorremediação em regime semi-contínuo

O ensaio 4 consistiu na biorremediação de lixiviado tratado por eletrocoagulação na presença de cinzas de biomassa foi avaliada em regime semi-contínuo com as microalgas *C. vulgaris* para um volume de transferência = 40 mL/1L e uma diluição de 1:20. utilizando um conjunto de 3 reatores. A variação da A (540) nestes reatores é apresentada na Figura 3.22.



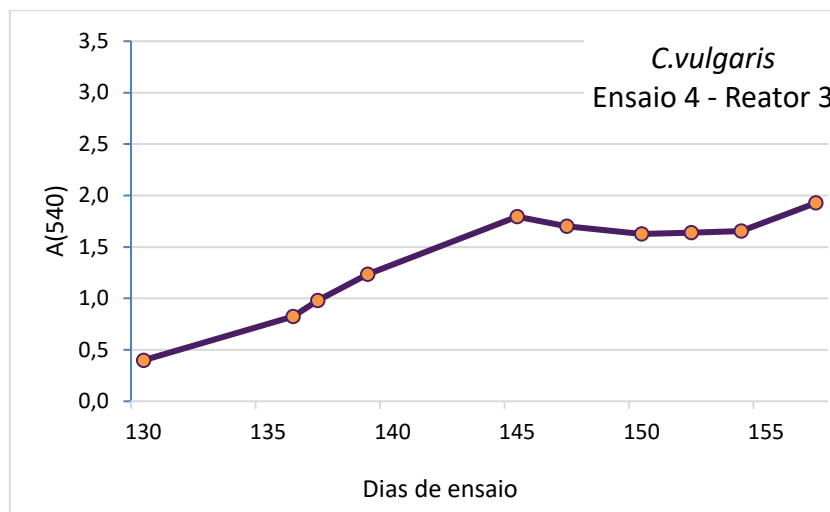


Figura 3.22 - Variação da densidade ótica do meio avaliada a 540 nm, correspondente ao crescimento da microalga *C.vulgaris* em lixiviado pré-tratado com eletrocoagulação

Ao analisar os gráficos de D.O. verifica-se que a média no primeiro reator é de 1,3127; no segundo reator temos uma média de 1,0042; e o reator final uma densidade ótica média de 1,378.

Verifica-se no reator 1 que a D.O. aumenta ao longo do tempo. No segundo reator, podemos verificar que o crescimento não é tão rápido, mas que a tendência também é de aumentar ao longo do tempo, no último gráfico, no reator 3, verifica-se que a partir do dia 145 de experiência, há uma tendência para a estabilização. Este comportamento é uma consequência do método semi-contínuo que garantiu maior abundância de nutrientes no primeiro reator que assim atingiu os valores mais elevados de densidade celular, verificando-se uma diluição desses nutrientes quando são efetuadas as transferências de meio para os reatores 2 e 3. A temperatura ambiente mais elevada e o maior teor de azoto deste lixiviado foram também fatores que favoreceram o crescimento celular.

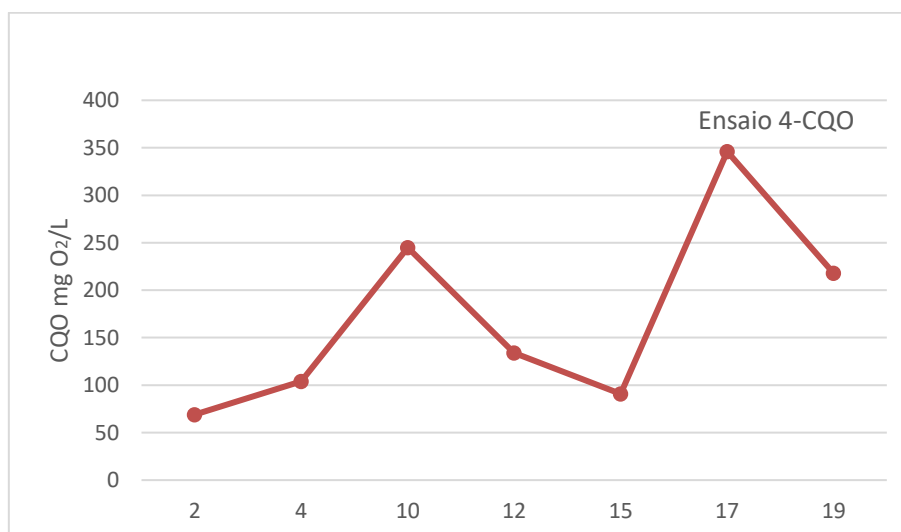


Figura 3.23 - Evolução do CQO ao longo do ensaio 4.

Os valores de N, no ensaio 4 deram todos valores nulos, o que corresponde que neste ensaio os valores finais não apresentam valores de N na sua composição.

Através da análise do gráfico de CQO, do ensaio 4 podemos verificar uma concentração inicial de 69 mgO₂/L e uma concentração final de 218 mgO₂/L. Através do gráfico podemos observar que os valores apesar da variabilidade, apresentam maioritariamente, valores próximos aos valores de de descarga. ("3676," 1998).

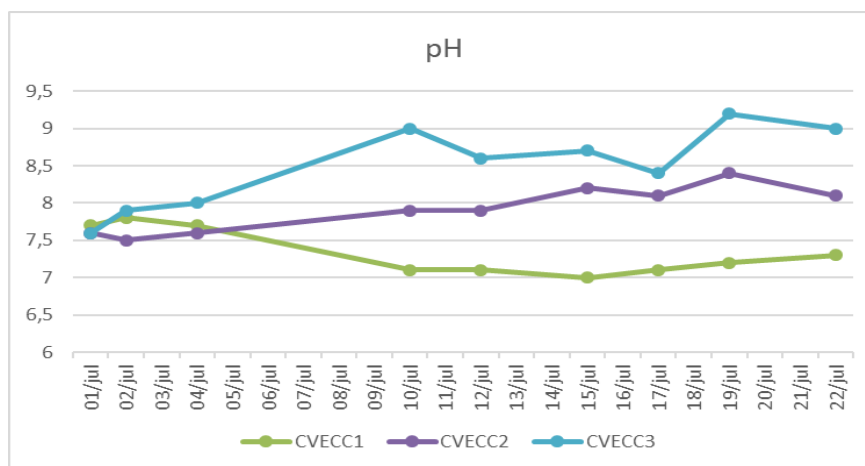


Figura 3.24 Variação de pH dos reatores 1, 2 e 3 do ensaio 4

O gráfico acima, apresenta valores de pH, nos diferentes reatores, verificou-se, através do gráfico que no primeiro reator, temos um valor inicial de 7,8; acabando por diminuir para 7,0; e ao longo do tempo, tender para estabilizar, variando o valor de 7,0 a 7,3.

Ao observarmos o segundo reator, verifica-se um valor inicial de 7,5 e uma tendência, após o início, das transferências, para o valor aumentar, verificando-se o valor final no ensaio do reator 2, o valor de 8,1.

Quanto à observação do reator 3, verifica-se um valor inicial de 7,9 e valor final de 9,0.

Pode-se então, concluir através dos valores observados que o primeiro reator tende a ter um valor mais baixo do que os restantes reatores, verifica-se que o reator 2 tem valores superiores aos valores do reator 1, sendo que o terceiro reator apresenta os valores maiores de pH.

Este comportamento indica que o metabolismo algal favorece o consumo de espécies ácidas e a produção de metabolitos básicos, observando-se uma tendência para uma alcalinização do meio à medida que as culturas crescem e se aproximam da fase estacionária. Assim, o primeiro reator, que sofre maior diluição com o lixiviado de aterro pré-tratado, apresenta o pH mais ácido enquanto os reatores 2 e 3, que recebem este meio após crescimento da cultura apresentam os valores de pH mais elevados.

3.5.– Estabilização da biomassa algal por carbonização

Tendo em conta que estas microalgas foram produzidas a partir de lixiviado de aterro considerou-se que a sua valorização como ração animal ou fertilizante poderiam não ser vias de valorização adequadas tendo em conta a possível transferência de espécies tóxicas presentes no lixiviado de aterro para a biomassa algal.

Assim efetuou-se a carbonização da biomassa de *Chlorella vulgaris*, ou da sua mistura a 50% com biomassa lenhocelulósica, a 250 °C, durante 30 min e avaliou-se a composição dos carvões obtidos.

O padrão de degradação térmica de carboidratos, proteínas e lípidos desempenha um papel crucial na investigação das características pirolíticas das microalgas que foram avaliadas por análise termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica derivada (DTG) (Bach and Chen, 2017).

Biomassa de *C. vulgaris*

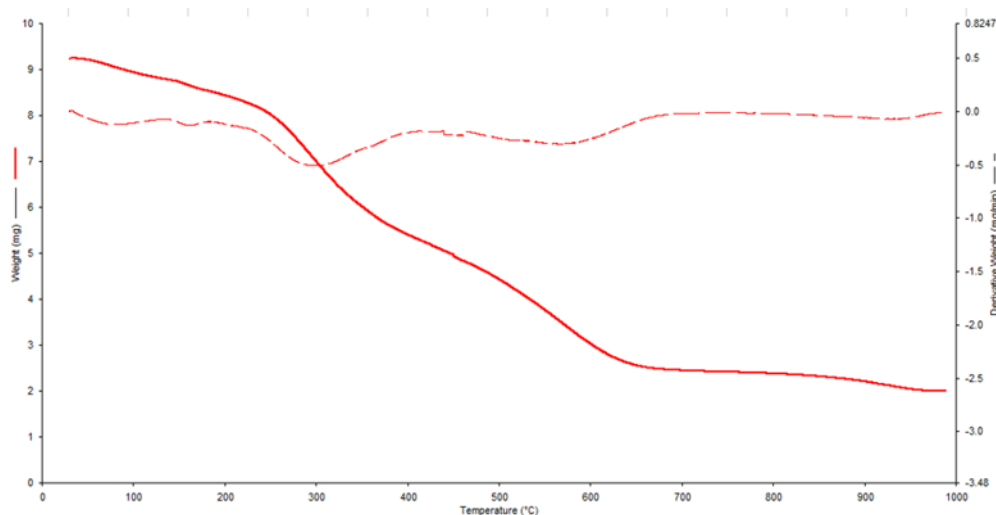


Figura 3.25

Carvão 1 - 100% *C. vulgaris*

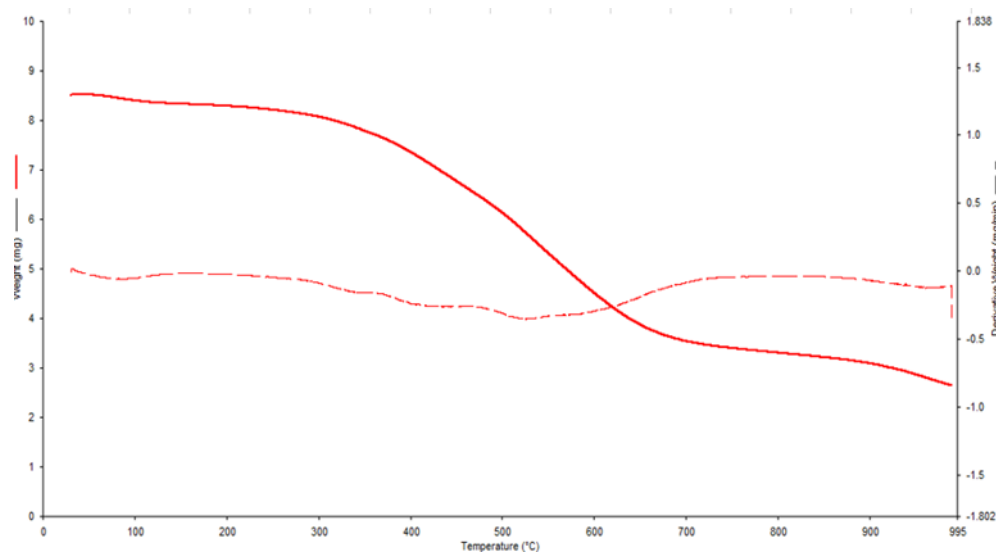


Figura 3.26

Carvão de 50% *C. vulgaris*

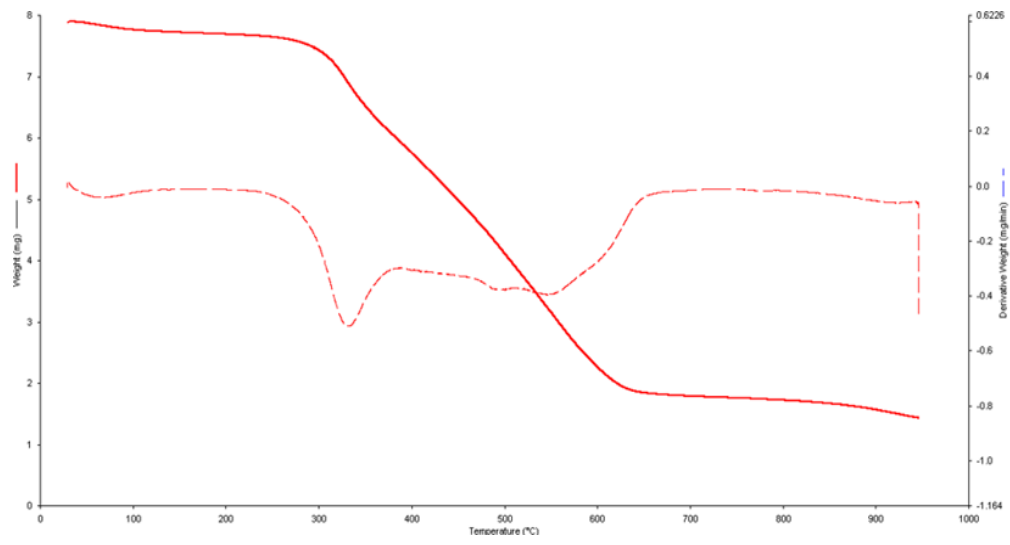


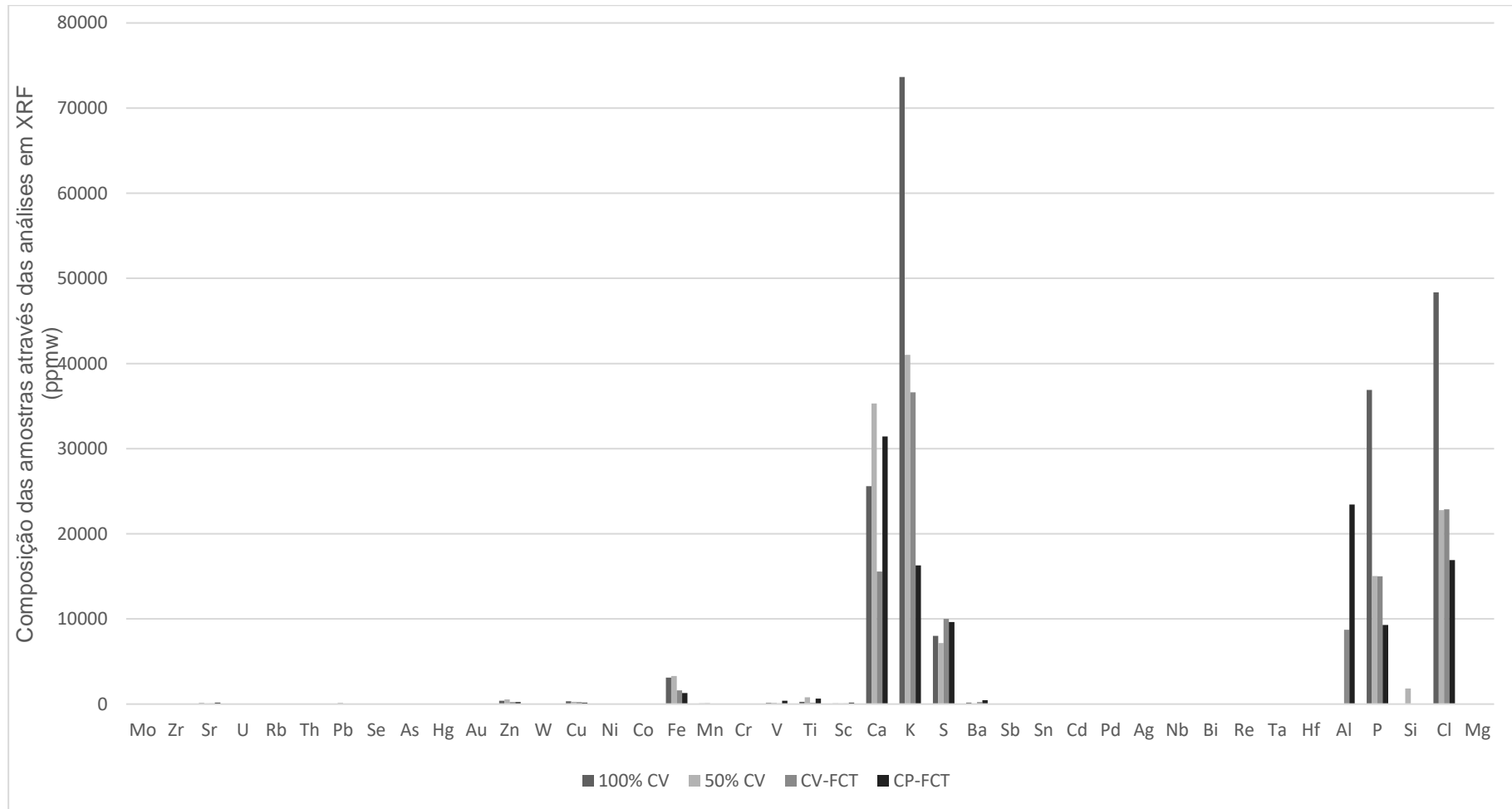
Figura 3.27

A partir dos dados do gráfico, de *chlorella vulgaris*-FCT, pode-se observar que dos 0 aos 290°, dá-se uma perda lenta de peso, na ordem percentual dos 11 %. A partir desta temperatura (290°C), verifica-se uma descida brusca do peso. Dos 290 °C até aproximadamente os 630 °C dá-se uma queda de 77,5 % do peso. A partir dessa temperatura, dá-se uma estabilidade do peso da amostra CV-FCT.

Comparando as diferentes amostras pode observar-se que o processo de carbonização eliminou alguma humidade e matéria volátil da biomassa algal observando-se que a perda de massa da amostra de *C.vulgaris* se inicia em torno dos 250 °C enquanto o correspondente carvão apresenta uma perda de massa mais significativa a partir dos 300 °C.

No caso do carvão com 50 % de biomassa lenhocelulósica a principal perda de massa também ocorre entre 300 °C e 650 °C mas segundo um padrão distinto que decorre da presença da biomassa lenhocelulósica.

3.5.– Composição mineral (XRF)



O processo de carbonização traduziu-se na concentração de alguns componentes minerais nos carvões como é o caso do ferro, cálcio, potássio e cloro, que são também os componentes detetados em concentrações elevadas na biomassa algal.

O processo de carbonização pode permitir transformar a biomassa algal num material mais estável que poderá ser incorporado em materiais ou combinado com combustíveis lenhocelulósicos de forma a ter uma valorização apropriada.

Capítulo 4 - Conclusões

A utilização de pré-tratamentos físico-químicos em combinação com bioremediação com microalgas permite efetuar a remediação de lixiviado de aterro um efluente de difícil tratamento por outros sistemas físico-químicos ou biológicos.

Os tratamentos físico-químicos com cinzas de biomassa, diluição ou cinzas de biomassa + eletrocoagulação produziram reduções muito acentuadas da matéria em suspensão e cor dos lixiviados, mas podem também causar uma redução acentuada dos nutrientes disponíveis para o crescimento das microalgas, em particular do azoto.

A eletrocoagulação com elétrodos de ferro permite evitar os custos elevados da eletrocoagulação com elétrodos de alumínio e preserva uma fração importante do azoto em solução, característica importante para o passo subsequente de bioremediação.

A suplementação com um sal azotado pode permitir manter a cultura numa fase de crescimento e assegurar assim a sua capacidade de remediação da CQO.

Ambas as microalgas apresentaram capacidade de bioremediação do lixiviado de aterro após os diferentes pré-tratamentos avaliados.

A utilização de um sistema descontínuo faseado compreendendo três reatores, com transferência do lixiviado bruto para o primeiro reator e transferência sucessiva de volumes equivalentes para os outros dois reatores, permite atingir um estado estacionário com diferentes densidades celulares nos três reatores e com valores de CQO inferiores aos valores limite para descarga no último reator a partir do qual se recolhe o lixiviado tratado.

A temperatura, teor de azoto e volumes de transferência entre reatores revelaram-se os parâmetros críticos deste sistema de bioremediação.

Perspetivas futuras

- Continuação do estudo do pré-tratamento com eletrocoagulação com transferências de volumes mais elevadas de lixiviado de aterro;
- Estudo da valorização do precipitado obtido no pré-tratamento (cinzas + matéria orgânica) como corretor de solos;
- Estudo do comportamento das duas microalgas em conjunto.

Bibliografia

Abbas, A.A., Jingsong, G., Ping, L.Z., Ya, P.Y., Al-rekabi, W.S., 2009. Review on Landfill Leachate Treatments 6, 672–684.

Ağdağ, O.N., 2017. Characterization and treatment of Denizli landfill leachate using anaerobic hybrid/aerobic CSTR systems 3330. <https://doi.org/10.1080/09593330.2010.510538>

Agrela, F., Alshaaer, M., 2019. Biomass Ash Learn more about Biomass Ash Biomass fly ash and biomass bottom 618.

Alberto Silveira, C. DA, 2015. Modelagem e simulação de reator de cultivo de microalgas tipo " open pond ".

Almeida, E., Assalin, M.R., Rosa, M.A., Durán, N., 2004. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. Quim. Nova 27, 818–824.

Alvarenga, P., Rodrigues, D., Mourinha, C., Palma, P., de Varennes, A., Cruz, N., Tarelho, L.A.C., Rodrigues, S., 2019. Use of wastes from the pulp and paper industry for the remediation of soils degraded by mining activities: Chemical, biochemical and ecotoxicological effects. Sci. Total Environ. 686, 1152–1163. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.038>

Andrade, 2014. Produção De Microalgas E Caracterização De Sua Composição Protéica E Lipídica Via Espectrometria De Massas. Tese Doutorado 141. <https://doi.org/10.1001/archotol.1959.00730030743013>

Ant, C., 2016. CULTIVO DE MICROALGAS : DO TIPO RACEWAY POND.

Antonio, M., Pequeno, G., 2010. Marcos A G Pequeno.

Bach, Q.V., Chen, W.H., 2017. Pyrolysis characteristics and kinetics of microalgae via thermogravimetric analysis (TGA): A state-of-the-art review. Bioresour. Technol. 246, 88–100. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.087>

Banja, M., Sikkema, R., Jégard, M., Motola, V., Dallemard, J.F., 2019. Biomass for energy in the EU – The support framework. Energy Policy 131, 215–228. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2019.04.038>

Barampouti, E.M., Mai, S., Malamis, D., Moustakas, K., Loizidou, M., 2019. Liquid biofuels from the organic fraction of municipal solid waste: A review. Renew. Sustain. Energy Rev. 110, 298–314. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.005>

Barbosa, R., Dias, D., Lapa, N., Lopes, H., Mendes, B., 2013. Chemical and ecotoxicological properties of size fractionated biomass ashes. Fuel Process. Technol. 109, 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.048>

Barceló-Villalobos, M., Fernández-del Olmo, P., Guzmán, J.L., Fernández-Sevilla, J.M., Acien Fernández, F.G., 2019. Evaluation of photosynthetic light integration by microalgae in a pilot-scale raceway reactor. Bioresour. Technol. 280, 404–411. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.032>

- Barmi, A., Bennett, A., 2016. The hidden problem of landfill leachate. *Filtr. Sep.* 53, 30–35. [https://doi.org/10.1016/S0015-1882\(16\)30080-5](https://doi.org/10.1016/S0015-1882(16)30080-5)
- Bazdar, E., Roshandel, R., Yaghmaei, S., Mardanpour, M.M., 2018. The effect of different light intensities and light/dark regimes on the performance of photosynthetic microalgae microbial fuel cell. *Bioresour. Technol.* 261, 350–360. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.026>
- Bórawski, P., Bełdycka-Bórawska, A., Szymańska, E.J., Jankowski, K.J., Dubis, B., Dunn, J.W., 2019. Development of renewable energy sources market and biofuels in The European Union. *J. Clean. Prod.* <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.242>
- Brasil, B. dos santos, Garcia, L.C., 2016. Microalgas: Alternativas promissoras para a indústria. *EMBRAPA. Agroenergia em Rev. Microalgas* 10, 6–11.
- Capela, F.S., 2014. Contributo para o estudo da remoção de azoto em lixiviados de resíduos urbanos. Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa.
- Castrillón, L., Fernández-Nava, Y., Ulmanu, M., Anger, I., Marañón, E., 2010. Physico-chemical and biological treatment of MSW landfill leachate. *Waste Manag.* 30, 228–235. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.09.013>
- Chemlal, R., Azzouz, L., Kernani, R., Abdi, N., Lounici, H., Grib, H., Mameri, N., Drouiche, N., 2014. Combination of advanced oxidation and biological processes for the landfill leachate treatment. *Ecol. Eng.* 73, 281–289. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.09.043>
- Chen, C.Y., Yeh, K.L., Aisyah, R., Lee, D.J., Chang, J.S., 2011. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. *Bioresour. Technol.* 102, 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.159>
- Chen, Q., Luo, Z., Hills, C., Xue, G., Tyrer, M., 2009. Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: Sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide. *Water Res.* 43, 2605–2614. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.007>
- Costa, A.M., Alfaia, R.G. de S.M., Campos, J.C., 2019. Landfill leachate treatment in Brazil – An overview. *J. Environ. Manage.* 232, 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.006>
- Costa, M., 2008. Combustíveis.
- da Costa, T.J.S., 2015. Tratamento de Lixiviados de Aterros Sanitários de Resíduos Sólidos Urbanos em Portugal Engenharia Civil 138.
- De Arruda, J.A., De Azevedo, T.A.O., Freire, J.L.D.O., Bandeira, L.B., Estrela, J.W.D.M., Santos, S.J.D.A., 2016. Uso da cinza de biomassa na agricultura: efeitos sobre atributos do solo e resposta das culturas. *Rev. Principia - Divulg. Científica e Tecnológica do IFPB* 1, 18. <https://doi.org/10.18265/1517-03062015v1n30p18-30>
- de Carvalho, J.C., Sydney, E.B., Assú Tessari, L.F., Soccol, C.R., 2019. Culture media for mass

production of microalgae, Second Edi. ed, Biofuels from Algae. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-64192-2.00002-0>

D

El-Gohary, F.A., Kamel, G., 2016. Characterization and biological treatment of pre-treated landfill leachate. *Ecol. Eng.* 94, 268–274. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.05.074>

Ezechi, E.H., Hasnain Isa, M., Kutty, S.R.B.M., Ahmed, Z., 2015. Electrochemical removal of boron from produced water and recovery. *J. Environ. Chem. Eng.* 3, 1962–1973. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.05.015>

Federation, W.E., 2018. APHA Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water - 4500-Norg NITROGEN (ORGANIC) 30. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1003-9015.2018.03.025>

Felippe, J., Vasconcellos, S. De, Valéria, F., 2017. Avaliação de custos de sistema de remediação utilizando peroxone para tratamento de etenos clorados Evaluation of the costs of the remediation system using peroxone for the treatment of chlorinated ethenes 365–372.

Filho, J.L.P., 2017. Lixiviado de aterro sanitário : alternativas de tratamento para o cenário brasileiro Jorge Luiz da Paixão Filho Lixiviado de aterro sanitário : alternativas de tratamento para o cenário brasileiro.

Fong, W.K., Matsumoto, H., Lun, Y.F., Kimura, R., 2007. System dynamic model as decision making tool in urban planning from the perspective of urban energy consumption.

Gao, J., Oloibiri, V., Chys, M., Audenaert, W., Decostere, B., He, Y., Van Langenhove, H., Demeestere, K., Van Hulle, S.W.H., 2014. The present status of landfill leachate treatment and its development trend from a technological point of view. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 14, 93–122. <https://doi.org/10.1007/s11157-014-9349-z>

Gao, W., Fatehi, P., 2018. Fly ash based adsorbent for treating bleaching effluent of kraft pulping process. *Sep. Purif. Technol.* 195, 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.12.002>

Geada, P., Fernandes, B., Chemistry, G., 2017. Microalgae Specie Learn more about Microalgae Specie Microalgal Biomass Cultivation Applications of genome-scale metabol- ic models of microalgae and cyanobac- teria in biotechnology.

González-Camejo, J., Aparicio, S., Ruano, M.V., Borrás, L., Barat, R., Ferrer, J., 2019. Effect of ambient temperature variations on an indigenous microalgae-nitrifying bacteria culture dominated by *Chlorella*. *Bioresour. Technol.* 290, 121788. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121788>

Goss, R.M., 1983. BP statistical review of world energy 1982.

Guldhe, A., Ansari, F.A., Singh, P., Bux, F., 2017. Heterotrophic cultivation of microalgae using aquaculture wastewater: A biorefinery concept for biomass production and nutrient remediation. *Ecol. Eng.* 99, 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.013>

Gutiérrez, 2008. Antonio Gutiérrez Merma Eletrocoagulação aplicada a meios aquosos contendo óleo Eletrocoagulação aplicada a meios aquosos contendo óleo.

Harinarayanan Nampoothiri, M.G., Manilal, A.M., Solomon, P.A., 2016. Control of Electrocoagulation Batch Reactor for Oil removal from Automobile Garage Wastewater. *Procedia Technol.* 24, 603–610. <https://doi.org/10.1016/j.protcy.2016.05.136>

Huda, N., Raman, A.A.A., Bello, M.M., Ramesh, S., 2017. Electrocoagulation treatment of raw landfill leachate using iron-based electrodes : Effects of process parameters and optimization. *J. Environ. Manage.* 204, 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.08.028>

Hussein, M., Yoneda, K., Zaki, Z.M., Othman, N.A., Amir, A., 2019. Leachate characterizations and pollution indices of active and closed unlined landfills in Malaysia. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 12, 100232. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100232>

Ilhan, F., Kurt, U., Apaydin, O., Gonullu, M.T., 2008. Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes 154, 381–389. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.035>

Javed, F., Aslam, M., Rashid, N., Shamair, Z., Khan, A.L., Yasin, M., Fazal, T., Hafeez, A., Rehman, F., Rehman, M.S.U., Khan, Z., Iqbal, J., Bazmi, A.A., 2019. Microalgae-based biofuels, resource recovery and wastewater treatment: A pathway towards sustainable biorefinery. *Fuel* 255, 115826. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115826>

Jorge, T., 2015. Tratamento de Lixiviados de Aterros Sanitários de Resíduos Sólidos Urbanos em Portugal Engenharia Civil.

Kinnarinen, T., Golmaei, M., Jernström, E., Häkkinen, A., 2018. Effective removal of hazardous trace metals from recovery boiler fly ashes. *J. Hazard. Mater.* 344, 770–777. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.11.030>

Kshirsagar, A.D., 2013. Bioremediation of Wastewater By Using Microalgae: an Experimental Study. *Int. J. LifeSc. Bt Pharm. Res* 2, 2250–3137.

Kumar, G., Huy, M., Bakonyi, P., Bélafi-Bakó, K., Kim, S.H., 2018. Evaluation of gradual adaptation of mixed microalgae consortia cultivation using textile wastewater via fed batch operation. *Biotechnol. Reports* 20, 0–6. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2018.e00289>

Leila Cristina Bugs, Patrícia Mara Cupertini, Taís Carla Wolf, H.T., 2018. Uso da biomassa de algas como bioissorvente para remoção de metais pesados 10, 53–67.

Lema, J.M., Mendez, R., Blazquez, R., 1988. Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: A review. *Water. Air. Soil Pollut.* 40, 223–250. <https://doi.org/10.1007/BF00163730>

Leng, L., Bogush, A.A., Roy, A., Stegemann, J.A., 2019. Characterisation of ashes from waste biomass power plants and phosphorus recovery. *Sci. Total Environ.* 690, 573–583. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.312>

- Li, X., Song, J., Guo, J., Wang, Z., Feng, Q., 2011. Landfill leachate treatment using electrocoagulation. *Procedia Environ. Sci.* 10, 1159–1164. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2011.09.185>
- Liu, F., Zhang, Z., Wang, Z., Li, X., Dai, X., Wang, L., Wang, X., Yuan, Z., Zhang, J., Chen, M., Wang, S., 2019. Chemical Engineering & Processing : Process Intensification Experimental study on treatment of tertiary oil recovery wastewater by electrocoagulation. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 144, 107640. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107640>
- Lopes, T.S. de A., SILVA, A.L.A. da, Klein, G.R.R., MIRANDA, C.B., Silva, A.O. da, Ferreira, Weruska Brasileiro, 2016. EFEITOS DA VARIAÇÃO DE pH E LUMINOSIDADE NO DESENVOLVIMENTO DA MICROALGA *Scenedesmus sp* VISANDO À PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS 682–689. <https://doi.org/10.5151/engpro-eneeamb2016-er-006-4880>
- MacEdo, L.M.A., Do Prado, I.M., Do Prado, J.M., Rotta, P.P., Do Prado, R.M., De Souza, N.E., Do Prado, I.N., 2008. Composição química e perfil de ácidos graxos de cinco diferentes cortes de novilhas mestiças (Nelore vs Charolês). *Semin. Agrar.* 29, 597–608.
- Miyamoto, K., Wable, O., Benemann, J.R., 1988. K. Miyamoto 1, O. Wable 2, and J. R. Benemann 3,* 1: *Biotechnol. Lett.* i, 703–708. <https://doi.org/10.1007/BF01025286>
- Mofijur, M., Rasul, M.G., Hassan, N.M.S., Nabi, M.N., 2019. Recent development in the production of third generation biodiesel from microalgae. *Energy Procedia* 156, 53–58. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.088>
- Moussa, D.T., El-naas, M.H., Nasser, M., Al-marri, M.J., 2017. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. *J. Environ. Manage.* 186, 24–41. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.032>
- Nagarajan, D., Kusmayadi, A., Yen, H.W., Dong, C. Di, Lee, D.J., Chang, J.S., 2019. Current advances in biological swine wastewater treatment using microalgae-based processes. *Bioresour. Technol.* 289, 121718. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121718>
- Nair, Abhilash T., Senthilnathan, J., Nagendra, S.M.S., 2019. Application of the phycoremediation process for tertiary treatment of landfill leachate and carbon dioxide mitigation. *J. Water Process Eng.* 28, 322–330. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.02.017>
- Ohse, S., Derner, R.B., Ozório, R.Á., Villela, M., Cunha, P., Lamarca, C.P., 2008. Crescimento de microalgas em sistema autotrófico estacionário *Resumo Introdução. Biotemas* 21, 7–18.
- Padilla-Rivera, A., Paredes, M.G., Güereca, L.P., 2019. A systematic review of the sustainability assessment of bioenergy: The case of gaseous biofuels. *Biomass and Bioenergy.* <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.03.014>
- Paskuliakova, A., McGowan, T., Tonry, S., Touzet, N., 2018. Microalgal bioremediation of nitrogenous compounds in landfill leachate – The importance of micronutrient balance in the treatment of leachates of variable composition. *Algal Res.* 32, 162–171. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2018.03.010>

Peng, Y., 2017. Perspectives on technology for landfill leachate treatment. Arab. J. Chem. 10, S2567–S2574. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.09.031>

PUC, 2014. Fundamentos teóricos de eletrocoagulação 25–55.

Raquel, C., Polido, B., Filipa, F., Lopes, C., 2011. Avaliação do impacto da descarga de águas residuais na qualidade da linha de água.

Reilly, M., Cooley, A.P., Tito, D., Tassou, S.A., Theodorou, M.K., 2019. Electrocoagulation treatment of dairy processing and slaughterhouse wastewaters. Energy Procedia 161, 343–351. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.02.106>

Renou, S., Givaudan, J.G., Poulain, S., Dirassouyan, F., Moulin, P., 2008. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. J. Hazard. Mater. 150, 468–93. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.077>

Ricordel, C., Djelal, H., 2014. Journal of Environmental Chemical Engineering Treatment of land fi ll leachate with high proportion of refractory materials by electrocoagulation : System performances and sludge settling characteristics. Biochem. Pharmacol. 2, 1551–1557. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.06.014>

Sousa, E.R., 2001. Nocoos_Qualidade_Agua_ERS 29.

Systems, F.W., 2013. Learn more about Raceways Aquaculture , Freshwater ☆.

Tabrizi, G.B., Mehrvar, M., 2004. Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: recent developments, trends, and advances. J. Environ. Sci. Health. A. Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng. 39, 3029–3081. <https://doi.org/10.1081/LESA-200034939>

Tagliaferro, G.V., Filho, H.J.I., Chandel, A.K., da Silva, S.S., Silva, M.B., dos Santos, J.C., 2019. Continuous cultivation of Chlorella minutissima 26a in landfill leachate-based medium using concentric tube airlift photobioreactor. Algal Res. 41, 101549. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2019.101549>

Ue, D., Parlamento, D.O., Do, E.E., 2018. DIRETIVA (UE) 2018/2001 DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 11 de dezembro de 2018 relativa à promoção da utilização de energia de fontes renováveis (reformulação) 2018, 82–209.

Upadhyay, A.K., Singh, R., Singh, J.S., Singh, D.P., 2019. Microalgae-Assisted Phyco-Remediation and Energy Crisis Solution: Challenges and Opportunity, New and Future Developments in Microbial Biotechnology and Bioengineering. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-64191-5.00021-3>

Verde, C., Ant, S., Brava, N., Fogo, N., 1967. Introduç ão. 1–246.

Voloshin, R.A., Rodionova, M. V., Zharmukhamedov, S.K., Nejat Veziroglu, T., Allakhverdiev, S.I., 2016. Review: Biofuel production from plant and algal biomass. Int. J. Hydrogen Energy 41, 17257–17273. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.084>

Xie, Y., Chen, C., Ren, X., Wang, Xiangxue, Wang, H., Wang, Xiangke, 2019. Emerging natural and tailored materials for uranium-contaminated water treatment and environmental remediation. Prog.

Mater. Sci. 103, 180–234. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.01.005>

Xirokostas, N., Korkolis, A., Diamantopoulou, L., Zarkathoula, T., Moutsatsou, A., 2003. Characterisation of Metal Retention Agents and Study of Their Application in Liquid Wastes 5, 29–37.

Xiyili, H., Çetintaş, S., Bingöl, D., 2017. Removal of some heavy metals onto mechanically activated fly ash: Modeling approach for optimization, isotherms, kinetics and thermodynamics. Process Saf. Environ. Prot. 109, 288–300. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.04.012>

Yang, L., Duan, F., Tian, H., He, K., Ma, Y., Ma, T., Li, H., Yang, S., Zhu, L., 2019. Biototoxicity of water-soluble species in PM 2.5 using *Chlorella*. Environ. Pollut. 250, 914–921. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.017>

Zhang, G., Qin, L., Meng, Q., Fan, Z., Wu, D., 2013. Aerobic SMBR/reverse osmosis system enhanced by Fenton oxidation for advanced treatment of old municipal landfill leachate. Bioresour. Technol. 142, 261–268. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.006>

Zullaikah, S., Utomo, A.T., Yasmin, M., Ong, L.K., Ju, Y.H., 2019. Ecofuel conversion technology of inedible lipid feedstocks to renewable fuel, *Advances in Eco-Fuels for a Sustainable Environment*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102728-8.00009-7>